

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039679**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.02.24**

(51) Int. Cl. **C08G 8/10** (2006.01)  
**C08L 63/04** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**202091740**

(22) Дата подачи заявки  
**2019.02.22**

---

(54) **УМЕНЬШЕНИЕ КОРРОЗИИ В КАРБОНИЗИРОВАННОМ БЕТОНЕ НА ОСНОВЕ НИЗКОКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТНОГО ЦЕМЕНТА**

---

(31) **62/634,035**

(56) US-A1-20160340261  
US-A1-20140263683  
US-A1-20180273430  
US-B2-9868667  
US-A1-20140272216

(32) **2018.02.22**

(33) **US**

(43) **2021.03.31**

(86) **PCT/US2019/019252**

(87) **WO 2019/165281 2019.08.29**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**СОЛИДИЯ ТЕКНОЛОДЖИЗ, ИНК.**  
**(US)**

(72) Изобретатель:  
**Джаин Джитендра, Сет Анудж, Атакан  
Вахит, Таш Ахмет Джунейт, Саху  
Саданада (US)**

(74) Представитель:  
**Микуцкая Т.Ю., Файбисович А.С.,  
Рогова Е.В. (RU)**

---

(57) В настоящем изобретении предложены способы и композиции, позволяющие предотвратить, сдержать или замедлить начало коррозии железных или стальных (например, выполненных из простой углеродистой стали) компонентов, применяемых в качестве арматуры или иным образом, по меньшей мере частично встроенных в композиционные материалы из карбонизированного бетона, и конструкции на основе карбонизируемого кальций-силикатного цемента.

**B1**

**039679**

**039679**

**B1**

### Область техники

Настоящее изобретение в целом относится к композиционным материалам.

### Уровень техники

В описании настоящего изобретения при упоминании или обсуждении документа, акта или элемента знания такое упоминание или обсуждение не является признанием того, что указанный документ, акт или элемент знания или любая их комбинация были на дату приоритета общедоступными, общеизвестными, представляли собой часть общеизвестных знаний или иным образом составляют известный уровень техники согласно существующим законодательным положениям; или известно, что такое упоминание или обсуждение имеет отношение к попытке решить любую проблему, с которой связано настоящее описание изобретения.

Бетон представляет собой везде присутствующий материал. Наши дома, вероятно, опираются на него, наша инфраструктура построена на нем, как и большинство наших рабочих мест. Обычный бетон получают путем смешивания воды и заполнителей, таких как песок и щебень, с обычным портландцементом (ОПС), синтетическим материалом, полученным путем обжига смеси измельченного известняка и глины, или материалами аналогичного состава во вращающейся печи при температуре спекания примерно 1450°C. Производство ОПС является не только энергоемким процессом, но также процессом, в котором выделяются значительные количества парниковых газов ( $\text{CO}_2$ ). На цементную промышленность приходится приблизительно 5% глобальных антропогенных выбросов  $\text{CO}_2$ . Более 60% такого  $\text{CO}_2$  образуется в результате химического разложения или кальцинирования известняка. Производство и применение обычного бетона не является оптимальным с точки зрения как экономики, так и воздействия на окружающую среду. Такие традиционные технологии производства бетона сопровождаются потреблением большого количества энергии и большими выбросами диоксида углерода, что приводит к появлению нежелательного углеродного отпечатка. Кроме того, возрастающая нехватка запасов известняка также отрицательно влияет на устойчивость продолжающегося использования обычных составов гидравлического цемента, таких как портландцемент.

Такое признание явилось одним из факторов, приведших к разработке карбонизируемых цементных составов. Карбонизируемый цемент относится к цементу, который затвердевает преимущественно в результате реакции с диоксидом углерода ( $\text{CO}_2$ ), в любой из его форм, таких как газообразный  $\text{CO}_2$  в присутствии воды,  $\text{CO}_2$  в форме угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), или в других формах, позволяющих протекать реакции  $\text{CO}_2$  с негидравлическим цементным материалом. Процесс отверждения позволяет изолировать газообразный диоксид углерода внутри отвержденного материала, обеспечивая, таким образом, очевидные экологические преимущества. Например, Solidia Cement™ был объявлен прорывной технологией, которая на конкурсе R&D 100 awards была признана, например, одной из лучших 100 новых технологий. Производство Solidia Cement™ и его применение в бетоне снижает выбросы  $\text{CO}_2$  от таких материалов на до 70% по сравнению с портландцементом и его применением в традиционном гидравлическом бетоне. Кроме того, 80% воды, применяемой в производстве бетона на основе Solidia Cement, можно легко регенерировать и использовать повторно.

Сборные железобетонные конструкции, полученные из ОПС, такие как предварительно напряженные бетонные фермы, балки и железнодорожные шпалы, обычно содержат встроенную простую углеродистую сталь в качестве арматуры. Кроме того, монолитные бетоны, такие как плиты проезжей части моста и дорожные покрытия, часто армируют сталью. Например, арматурные стержни (арматура) представляют собой обычные стальные стержни или сетки из стальной проволоки, которые постоянно используют в качестве натяжных устройств в железобетонных и каменных конструкциях для придания прочности, а также для удержания бетона при сжатии. В качестве армирующих элементов также можно использовать сталь с эпоксидным покрытием, оцинкованную сталь и/или нержавеющую сталь.

При гидратации ОПС в присутствии воды в пористом материале образуется раствор, состоящий в основном из гидроксидов щелочных металлов, таких как  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ . В зависимости от состава цемента и заполнителей pH порового раствора обычно составляет от 12,5 до 13,5. Однако при определенных условиях ОПС также может подвергаться реакции карбонизации при воздействии  $\text{CO}_2$ . Например,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  может взаимодействовать с  $\text{CO}_2$  с образованием  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Когда обычный бетон подвергается карбонизации, pH раствора, содержащего воду и растворенные ионы из цемента (например, ионы кальция, натрия и/или калия) и находящегося в порах материала (поровый раствор), падает до значений, приближающихся к pH 9, вследствие резкого снижения концентрации гидроксильных ионов. Проникновение солей из окружающей среды также может привести к значительному изменению состава порового раствора.

Коррозия простой углеродистой стали в обычном бетоне возникает при удалении пассивной пленки на поверхности железа или стали (например, простой углеродистой стали) либо вследствие понижения pH порового раствора, либо вследствие сочетания низкого pH порового раствора и присутствия хлоридов. ОПС обычно обеспечивает начальное значение pH порового раствора выше 12, что помогает избежать или замедлить процесс коррозии арматуры. Однако в течение срока службы на ОПС влияет проникновение хлоридов из солей в зимний период и/или реакция карбонизации с атмосферным диоксидом уг-

лерода ( $\text{CO}_2$ ), которая приводит к понижению pH порового раствора обычного бетона. Продукты коррозии, образованные в результате коррозии, проявляют по своей природе склонность к распространению по всему объему. Такие продукты коррозии, полученные в результате коррозии арматуры, могут вызывать серьезные внутренние напряжения в окружающем ОРС, приводящие к растрескиванию, отслаиванию и в конечном итоге к разрушению конструкции.

Подобно обычному бетону на основе ОРС некарбонизированные бетонные материалы на основе карбонизируемого низкокальциевого силиката, такие как материалы, описанные выше (например, Solidia Cement™ и Solidia Concrete™), содержат поровый раствор, значение pH которого составляет более 12, когда указанный раствор является свежесмешанным. Однако при карбонизации во время отверждения значение pH порового раствора уменьшается. Затвердеванию материала способствует процесс отверждения, в котором силикаты кальция подвергаются карбонизации с образованием карбоната кальция. Значение pH порового раствора в полностью прореагировавшем карбонизированном бетоне на основе низкокальциевого силиката с прочностью при сжатии 10000 psi (примерно 68950 кПа) или более составляет примерно 9,5. Когда поровый раствор имеет такое низкое значение pH, пассивная пленка на поверхности армирующей или встроенной стали подвергается коррозии, как только пресная вода или ионы хлорида достигают поверхности армирующего материала.

Таким образом, существует постоянная потребность в новых и улучшенных композициях материалов и производственных процессах, которые позволят решить проблемы коррозии железных или стальных (например, выполненных из простой углеродистой стали) компонентов в карбонизируемом негидравлическом цементе на основе низкокальциевого силиката и бетонных изделиях.

Хотя для облегчения понимания описания настоящего изобретения были рассмотрены некоторые аспекты традиционных технологий, заявители никоим образом не отказываются от таких технических аспектов, при этом предполагается, что заявленное изобретение может охватывать или включать один или более из традиционных технических аспектов, обсуждаемых в настоящем документе.

#### **Краткое описание изобретения**

В настоящем изобретении предложены новые способы и композиции, позволяющие предотвратить, сдержать или замедлить начало коррозии железных или стальных (например, выполненных из простой углеродистой стали) компонентов, применяемых в качестве арматуры или иным образом встроенных в карбонизированные материалы, такие как карбонизированный бетон или композиционные материалы на основе низкокальциевого силиката, и конструкции, выполненные из карбонизируемого цемента на основе низкокальциевого силиката (CSC цемента). Настоящее изобретение включает новые способы отверждения и составы, препятствующие или замедляющие коррозию арматуры из простой углеродистой стали, стали с эпоксидным покрытием, оцинкованной стали и/или нержавеющей стали в материалах на основе низкокальциевого силикатного цемента, таких как конструкции из карбонизированного бетона на основе кальций-силикатного цемента (CSC бетона).

Например, прочность при сжатии CSC бетона зависит от реакции, при этом прочность при сжатии конструкций из карбонизированного бетона может достигать 10000 psi (примерно 68950 кПа) или более. Как описано в настоящем документе, путем модификации состава смеси, условий отверждения и/или продолжительности отверждения можно обеспечить прочность при сжатии от примерно 3500 psi (примерно 24130 кПа) до примерно 10000 psi (примерно 68950 кПа) или более в карбонизированном CSC при соответствующих значениях pH порового раствора, составляющих более примерно 9,5 и даже приближающихся к значениям до примерно 13,5. Такое оптимальное значение pH обеспечивает защиту железа или стали при контакте с CSC цементом или CSC бетоном и замедляет их коррозию.

Далее будет описан ряд аспектов настоящего изобретения. Следует понимать, что авторы изобретения предполагают, что любые особенности или аспекты настоящего изобретения, перечисленные ниже или описанные в настоящем документе в другом месте, могут быть объединены в любом порядке и в любом количестве с любой другой особенностью или аспектом настоящего изобретения.

Предложен карбонизированный композиционный материал, содержащий связывающую матрицу, содержащую множество связывающих элементов; и множество пор, содержащих поровый раствор, pH которого составляет более примерно 9,5, при этом каждый связывающий элемент содержит сердечник, при этом указанный сердечник содержит карбонизируемый материал, первый обогащенный диоксидом кремния слой, который по меньшей мере частично покрывает некоторую периферийную часть сердечника, и второй слой, обогащенный карбонатом кальция и/или магния, который по меньшей мере частично покрывает некоторую периферийную часть первого обогащенного диоксидом кремния слоя, и при этом прочность при сжатии указанного карбонизированного композиционного материала составляет 3500 psi (примерно 24130 кПа) или более.

Карбонизированный композиционный материал, описанный в настоящем документе, в котором pH порового раствора составляет от примерно 10 до примерно 13,5.

Прочность при сжатии может составлять 4000 psi (примерно 27580 кПа) или более.

Прочность при сжатии может составлять 5000 psi (примерно 34470 кПа) или более.

Прочность при сжатии может составлять более примерно 7000 psi (примерно 48260 кПа).

Прочность при сжатии может составлять более примерно 10000 psi (примерно 68950 кПа).

Связывающая матрица может дополнительно содержать одну или более добавок, повышающих рН.

Одну или более добавок, повышающих рН, можно выбрать из группы, состоящей из тетрагидрата нитрата кальция, нитрита кальция, NaOH, бикарбоната натрия, OPC, силиката натрия, повторно используемых материалов высокощелочного бетона (CRM), шлакового заполнителя, спекшегося CaO, спекшегося MgO и их комбинаций.

Пористое тело может дополнительно содержать одну или более добавок для улучшения водостойкости.

Одну или более добавок для улучшения водостойкости можно выбрать из группы, состоящей из летучей золы класса C, летучей золы класса F, измельченного гранулированного доменного шлака (GGBFS), мелкодисперсного стеклянного порошка, стекловидного алюмосиликата кальция, тонкой кремнеземной пыли, известнякового порошка и их комбинации.

Пористое тело может дополнительно содержать одну или более водопонижающих добавок, воздухововлекающих добавок, замедлителей схватывания и их комбинации.

Бетонная конструкция может быть выполнена из карбонизированного композиционного материала, описанного в настоящем документе, и может дополнительно содержать один или более железных или стальных компонентов, по меньшей мере частично встроенных в указанный материал.

Один или более железных или стальных компонентов могут быть выполнены из простой углеродистой стали, стали с эпоксидным покрытием, оцинкованной стали и/или нержавеющей стали.

Один или более железных или стальных компонентов могут представлять собой арматурный стержень или сетку.

Предложен способ получения карбонизированного материала на основе низкокальциевого силикатного цемента, включающий

смешивание низкокальциевого силикатного цемента с водой и частицами наполнителя, содержащими CaO или SiO<sub>2</sub>, размер которых составляет от 0,1 до 1000 мкм, с получением влажной смеси;

литье влажной смеси в пресс-форме,

при этом формованная влажная смесь имеет множество пор, содержащих по меньшей мере некоторое количество воды,

при этом вода растворяет по меньшей мере некоторые элементы из низкокальциевого силикатного цемента и/или частиц наполнителя с получением порового раствора,

при этом рН указанного порового раствора в формованной влажной смеси составляет 11,5 или более;

необязательно предварительное отверждение формованной влажной смеси;

удаление формованной влажной смеси или предварительно отвержденной формованной влажной смеси из пресс-формы с получением пористого тела, содержащего поры, содержащие поровый раствор; и отверждение пористого тела, содержащего поры, содержащие поровый раствор, в условиях давления от примерно атмосферного давления до примерно 30 psi (примерно 207 кПа);

температуры в диапазоне от примерно 30°C до примерно 90°C, относительной влажности от примерно 10% до примерно до 90%;

атмосферы с концентрацией газообразного CO<sub>2</sub> от примерно 15% до примерно 100%; и

в течение от примерно 8 ч до примерно 14 дней с получением карбонизированного материала на основе низкокальциевого силикатного цемента, содержащего поры, содержащие модифицированный поровый раствор,

при этом рН указанного модифицированного порового раствора в отвержденном карбонизированном композиционном материале на основе низкокальциевого силикатного цемента составляет по меньшей мере 9,5.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором рН модифицированного порового раствора в отвержденном карбонизированном композиционном материале на основе низкокальциевого силикатного цемента может составлять от примерно 10 до примерно 13,5.

Способ, описанный в настоящем документе, может дополнительно включать перед стадией отверждения разрезание или обработку пористого тела иным образом для придания продукту требуемой формы.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором пористое тело может дополнительно содержать одну или более добавок, повышающих рН.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором одну или более добавок, повышающих рН, можно выбрать из группы, состоящей из тетрагидрата нитрата кальция, нитрита кальция, NaOH, бикарбоната натрия, OPC, силиката натрия, спекшегося CaO, спекшегося MgO, повторно используемых материалов высокощелочного бетона (CRM), шлакового заполнителя и их комбинаций.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, который может дополнительно включать добавление одной или более добавок для улучшения водостойкости при формовании влажной смеси.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором одну или более добавок для улучшения водостойкости можно выбрать из группы, состоящей из летучей золы класса C, летучей золы

класса F, измельченного гранулированного доменного шлака (GGBFS), мелкодисперсного стеклянного порошка, стекловидного алюмосиликата кальция, тонкой кремнеземной пыли, известнякового порошка и их комбинации.

Способ, описанный в настоящем документе, может дополнительно включать добавление одного или более водопонижающих агентов, воздухововлекающих агентов, замедлителей схватывания или их комбинаций при формовании влажной смеси.

Способ, описанный в настоящем документе, может дополнительно включать по меньшей мере частичное введение в формованную влажную смесь одного или более железных или стальных компонентов.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором один или более железных или стальных компонентов могут быть выполнены из простой углеродистой стали, стали с эпоксидным покрытием, оцинкованной стали и/или нержавеющей стали.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором один или более железных или стальных компонентов могут представлять собой арматурный стержень или сетку.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором необязательное предварительное отверждение можно осуществлять при давлении от примерно атмосферного давления до примерно 30 psi (примерно 207 кПа), температуре от примерно 30°C до примерно 90°C, относительной влажности от примерно 10% до примерно до 90%, в атмосфере воздуха и/или при концентрации газообразного CO<sub>2</sub> от примерно 15% до примерно 100% и в течение от примерно 3 ч до примерно 14 дней.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором отверждение можно осуществлять при давлении от примерно атмосферного давления до примерно 30 psi (примерно 207 кПа), температуре от примерно 30°C до примерно 90°C, относительной влажности от примерно 10% до примерно 90%, в атмосфере с концентрацией газообразного CO<sub>2</sub> от примерно 15% до примерно 100% и в течение от примерно 8 ч до примерно 28 дней.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором pH порового раствора в формованной влажной смеси может составлять примерно 12 или более.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором pH модифицированного порового раствора может составлять от примерно 10 до примерно 13,5.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором отверждение можно осуществлять в условиях, при которых прочность при сжатии полученного в результате карбонизированного композиционного материала составляет по меньшей мере примерно 3500 psi (примерно 24130 кПа).

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором прочность при сжатии может составлять 4000 psi (примерно 27580 кПа) или более.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором прочность при сжатии может составлять 5000 psi (примерно 34470 кПа) или более.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором прочность при сжатии может составлять более примерно 7000 psi (примерно 48260 кПа).

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором прочность при сжатии может составлять более примерно 10000 psi (примерно 68950 кПа).

Способ, описанный в настоящем документе, в котором необязательное предварительное отверждение осуществляют в течение по меньшей мере 3 ч.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором необязательное предварительное отверждение можно осуществлять в течение по меньшей мере 20 ч.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором необязательное предварительное отверждение можно осуществлять за менее чем примерно 7 дней.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором необязательное предварительное отверждение можно осуществлять за менее чем примерно 14 дней.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, при котором отверждение можно осуществлять в течение по меньшей мере 8 ч.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором отверждение можно осуществлять в течение по меньшей мере 20 ч.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором отверждение можно осуществлять за менее чем примерно 7 дней.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором отверждение можно осуществлять за менее чем примерно 14 дней.

Предложен способ, описанный в настоящем документе, в котором отверждение можно осуществлять за менее чем примерно 28 дней.

Карбонизированный композиционный материал можно получить способом, описанным в настоящем документе.

Бетонную конструкцию можно выполнить из карбонизированного композиционного материала, описанного в настоящем документе.

Ниже будут сделаны ссылки на различные аспекты и особенности настоящего изобретения, которые дополнительно рассмотрены в подробном описании. Следует понимать, что заявитель предполагает,

что любые отдельные особенности или аспекты настоящего изобретения могут быть объединены с любым количеством дополнительно описанных или идентифицированных особенностей или аспектов настоящего изобретения и все такие комбинации рассмотрены и находятся в пределах объема настоящего изобретения.

### Краткое описание графических материалов

Задачи и особенности настоящего изобретения могут быть лучше поняты со ссылкой на описанные ниже чертежи и формулу изобретения. Указанные чертежи не обязательно выполнены в масштабе, вместо этого особое внимание в целом уделено иллюстрации принципов настоящего изобретения. На чертежах одинаковые цифры используют для обозначения одинаковых деталей на всех различных изображениях.

Фиг. 1 представляет собой диаграмму фазового состояния давление-температура, на которой показаны фазы, присутствующие в обратимой реакции  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{CaSiO}_3 (\text{силикат кальция}) + \text{CO}_2$ .

Фиг. 2 представляет собой диаграмму фазового состояния давление-температура, на которой показаны фазы, присутствующие в обратимой реакции  $3\text{CaCO}_3 + 2\text{CaSiO}_3 \leftrightarrow 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$ .

Фиг. 3 представляет собой диаграмму фазового состояния системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$  при давлении 1 кбар.

Фиг. 4 представляет собой диаграмму фазового состояния давление-температура, на которой показаны фазы, присутствующие в обратимой реакции  $\text{MgO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{MgCO}_3$ .

Фиг. 5 представляет собой диаграмму фазового состояния давление-температура, на которой показаны кривые равновесия для обратимой реакции  $\text{MgO} + \text{CO}_2 + \text{MgCO}_3$  в зависимости от доли  $\text{CO}_2$  в инертном газе.

Фиг. 6 представляет собой диаграмму фазового состояния температура-состав, иллюстрирующую области стабильности для различных фаз в системе  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ .

Фиг. 7 представляет собой тетраэдральную диаграмму, на которой проиллюстрированы фазовые соотношения между соединениями  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CO}_2$  и показана область с дефицитом  $\text{CO}_2$  ниже плоскостей  $\text{Cc-Di-Wo}$  и  $\text{Cc-Wo-Mo}$  (заштрихованы), где  $\text{Cc}$  обозначает кальцит,  $\text{Wo}$  обозначает волластонит,  $\text{Ak}$  обозначает акерманит,  $\text{Di}$  обозначает диопсид и  $\text{Mo}$  обозначает монтичеллит ( $\text{CaMgSiO}_4$ ).

Фиг. 8 представляет собой диаграмму фазового состояния давление-температура, иллюстрирующую фазовые соотношения между соединениями  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CO}_2$ , при этом одновариантные кривые исходят из четвертичной инвариантной точки, включающей фазы кальцита ( $\text{Cc}$ ), диопсида ( $\text{Di}$ ), форстерита ( $\text{Fo}$ ), монтичеллита ( $\text{Mo}$ ), акерманита ( $\text{Ak}$ ) и  $\text{CO}_2$ . На вставке приведена диаграмма фазового состояния для систем из трех соединений  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SiO}_2$ .

Фиг. 9 представляет собой схематическое изображение иллюстративной камеры отверждения композиционного материала с помощью  $\text{CO}_2$ , обеспечивающей увлажнение согласно принципам настоящего изобретения.

Фиг. 10 представляет собой схематическое изображение иллюстративной камеры отверждения с несколькими способами регулирования влажности, а также способностью регулировать и пополнять  $\text{CO}_2$  путем регулирования постоянного потока или давления, в которой можно регулировать температуру.

Фиг. 11А, 11В представляют собой иллюстративные пористые цементные тела на основе низкокальциевого силиката с расположенными в них металлическими армирующими элементами.

Фиг. 12 представляет собой график зависимости рН и прочности при сжатии от продолжительности отверждения для карбонизированного бетона согласно примеру 1, смесь 1.

Фиг. 13 представляет собой график зависимости рН и прочности при сжатии от продолжительности отверждения для карбонизированного бетона согласно примеру 1, смесь 2.

Фиг. 14 представляет собой график зависимости рН и прочности при сжатии от продолжительности отверждения для карбонизированного бетона согласно примеру 1, смесь 3.

Фиг. 15 представляет собой график зависимости рН и прочности при сжатии от продолжительности отверждения для карбонизированного бетона согласно примеру 1, смесь 4.

Фиг. 16 представляет собой график воздухопроницаемости для бетона согласно примеру 2, смеси 1-3.

Фиг. 17 представляет собой график сорбционной способности для бетона согласно примеру 2, смеси 1-3.

Фиг. 18 представляет собой график пористости для бетона согласно примеру 2, смеси 1-3.

Фиг. 19 представляет собой график рН раствора в CSC бетоне согласно примеру 1, смеси 1-4, до и после обработки.

Фиг. 20 представляет собой график значений потенциала полуэлементов для образцов ASTM G 109, обработанных и не обработанных с помощью 1М КОН, перед заливкой раствором соли и после заливки раствором соли.

Фиг. 21 представляет собой график значений потенциала полуэлементов в зависимости от времени для бетонов согласно примеру 4, смеси 1-3, после воздействия пресной воды.

Фиг. 22 представляет собой график значений потенциала полуэлементов в зависимости от времени для бетонов согласно примеру 4, смеси 1-3, после воздействия соленой воды.

Фиг. 23 представляет собой график относительного динамического модуля упругости для образцов

из бетона согласно примеру 4, смеси 1-3.

Фиг. 24 представляет собой график средних значений pH и прочности при сжатии для бетонов согласно примеру 5, смеси 1-2.

Фиг. 25 представляет собой график условий отверждения для примера 5, смеси 1-2.

#### **Подробное описание изобретения**

В настоящем документе подразумевают, что формы единственного числа также включают формы множественного числа, если контекст явно не указывает иное. Подразумевают, что применение "или" включает "и/или", если контекст явно не указывает иное. Кроме того, подразумевают, что применение "и" включает "и/или", если контекст явно не указывает иное.

В настоящем документе "примерно" представляет собой термин приближения и включает незначительные колебания точно указанных количеств, как будет понятно специалистам в данной области техники. Такие колебания включают, например, стандартные отклонения, связанные со способами, обычно применяемыми для измерения приведенных количеств.

Все численные значения, содержащиеся в настоящем описании, следует рассматривать как характеризующиеся описанным выше модификатором "примерно", при этом подразумевают, что указанные значения также включают точные численные значения, приведенные в настоящем документе. Диапазоны, описанные в настоящем документе, следует рассматривать как охватывающие все значения в пределах верхнего и нижнего предельных значений диапазонов, если не указано иное. Кроме того, все диапазоны включают верхний и нижний предельные значения.

В настоящем документе цемент на основе низкокальциевого силиката или "CSC цемент" означает материал, состоящий в основном из силикатов кальция, атомное отношение Ca к Si в котором составляет от 0,8 до 2,0. "CSC бетон" означает композиционный материал, полученный из карбонизированного CSC цемента.

В настоящем документе "поровый раствор" означает раствор, содержащий воду и ионы, растворенные из компонентов композиционного материала, таких как, но не ограничиваясь ими, цемент (например, ионы кальция, натрия и/или калия), заполнители и другие добавки, при этом указанный раствор находится в одной или более порах, присутствующих в невыдержанном, частично отвержденном или полностью отвержденном цементном или бетонном теле или массе.

В настоящем документе "цементирующий материал" означает материал, содержащий реакционноспособный наполнитель, такой как стекловидный алюмосиликат кальция, летучая зола, шлак и обычный портландцемент (ОПС), химически инертный наполнитель, такой как мелкодисперсный известняковый порошок, тонкая кремнеземная пыль и стеклянный порошок. Содержание цементирующего материала представляет собой общее количество цемента и цементирующих материалов, описанных в настоящем документе. В настоящем документе "повторно используемые материалы высокощелочного бетона" или "CRM" означают заполнители, полученные при дроблении старых бетонных элементов на основе ОПС, таких как плиты, дорожные покрытия, балки и колонны, pH порового раствора которых составляет более 11,5.

В настоящем документе "шлаковый заполнитель" означает заполнители, полученные при дроблении доменного шлака, в форме крупных частиц, pH порового раствора которых составляет более 11,0.

В настоящем изобретении предложены композиции, производственные процессы и системы, направленные на борьбу с коррозией железных или стальных компонентов в бетонных конструкциях, в частности, в изделиях из композиционных материалов на основе низкокальциевого силикатного цемента. Описанные способы позволяют предотвратить, уменьшить или замедлить коррозию железных или стальных компонентов (например, компонентов, выполненных из простой углеродистой стали, стали с эпоксидным покрытием, гальванизированной стали и/или нержавеющей стали, арматурных стержней или сеток), применяемых путем введения или по меньшей мере частичного введения в бетонные композиционные материалы, а также конструкции, выполненные из карбонизируемого цемента и бетона на основе низкокальциевого силиката (CSC цемента и CSC бетона). Таким образом, согласно некоторым аспектам настоящего изобретения карбонизированный материал на основе низкокальциевого силикатного цемента имеет множество пор с модифицированным поровым раствором, расположенным в одной или более порах, pH которого составляет более 9,5, предпочтительно более примерно 10, предпочтительно более примерно 11, предпочтительно более примерно 11,5, предпочтительно более примерно 12,0, предпочтительно более примерно 12,5, предпочтительно более примерно 13,0 и предпочтительно примерно 13,5. Модифицированный поровый раствор может иметь pH от примерно 9,5 до примерно 13,5, включая указанные верхний и нижний предельные значения и все целые числа, входящие в данный диапазон.

Такие карбонизированные композиционные материалы и конструкции не только обеспечивают благоприятную среду pH, которая позволяет предотвратить, уменьшить или замедлить коррозию, но также обеспечивают подходящую прочность при сжатии, необходимую для условий эксплуатации, повышенную водостойкость, при этом все это не влияет на долговечность и пригодность материала при замораживании и оттаивании при применении в зимних условиях. Такая особенность позволяет значительно улучшить срок службы и полезность полученного композиционного материала на основе низкокальциевого силикатного цемента и выполненных из него конструкций.

Карбонизированный композиционный материал на основе низкокальциевого силикатного цемента,

содержащий по меньшей мере одну или множество пор с модифицированным поровым раствором, значение рН которого приведено выше, также может иметь подходящую прочность при сжатии, составляющую, например, 3500 psi (примерно 24130 кПа) или более, более примерно 4000 psi (примерно 27580 кПа), более примерно 5000 psi (примерно 34470 кПа), более примерно 6000 psi (примерно 41370 кПа), более примерно 7000 psi (примерно 48260 кПа), более примерно 8000 psi (примерно 55160 кПа), более примерно 9000 psi (примерно 62050 кПа) или равную или превышающую примерно 10000 psi (примерно 68950 кПа). Прочность при сжатии может составлять от примерно 3500 psi (примерно 24130 кПа) до примерно 10000 psi (примерно 68950 кПа), включая указанные верхний и нижний предельные значения и все целые числа, входящие в данный диапазон. Такие значения прочности при сжатии можно получить при общем времени отверждения менее 7 дней с момента начала карбонизации и примерно 8 ч или более. Согласно определенным вариантам реализации такие значения прочности при сжатии можно получить при общем времени отверждения менее примерно 14 дней с момента начала карбонизации и примерно 8 ч или более. Согласно другим вариантам реализации такие значения прочности при сжатии получают при общем времени отверждения менее примерно 28 дней с момента начала карбонизации и примерно 8 ч или более. Таким образом, общее время отверждения может составлять от примерно 8 ч до примерно 28 дней. Общее время отверждения включает верхний и нижний предельные значения, приведенные выше, а также все значения времени, попадающие в указанный диапазон. Общее время отверждения включает любое время необязательного предварительного отверждения, как в настоящем документе описано ниже.

Согласно определенным вариантам реализации бетонные композиционные материалы и конструкции, выполненные из низкокальцевого силикатного цемента, содержат пористое тело. Пористое тело может дополнительно содержать одну или более добавок, повышающих рН. Иллюстративные добавки, повышающие рН, включают тетрагидрат нитрата кальция, нитрит кальция, NaOH, бикарбонат натрия, ОРС, силикат натрия, спекшийся CaO, спекшийся MgO, повторно используемый материал высокощелочного бетона (CRM), шлаковый заполнитель и их комбинации. В настоящем документе "спекшиеся" CaO и MgO представляют собой оксиды кальция и магния, имеющие небольшую реакционную способность или не имеющие реакционной способности в результате кальцинирования при высоких температурах. Добавку(и), повышающую(ие) рН, можно добавлять в состав при дозировке от примерно 1% до примерно 20% по массе относительно общего количества цементирующих материалов. Такие добавки добавляют к сухой смеси в смесителе вместе с низкокальцевым силикатным цементом. В настоящем документе "спекшиеся" CaO и MgO представляют собой оксиды кальция и магния, имеющие небольшую реакционную способность или не имеющие реакционной способности в результате кальцинирования при высоких температурах.

Согласно определенным вариантам реализации пористое тело может дополнительно содержать одну или более добавок для улучшения водостойкости. Иллюстративные добавки для улучшения водостойкости выбирают из группы, состоящей из летучей золы класса С, летучей золы класса F, измельченного гранулированного доменного шлака (GGBFS), мелкодисперсного стеклянного порошка, стекловидного алумосиликата кальция (VCAS), тонкой кремнеземной пыли, известнякового порошка и их комбинаций. Добавки, обеспечивающие водостойкость, вводят при дозировке от примерно 1% до примерно 20% по массе относительно общего количества цементирующих материалов. Такие добавки можно добавлять в сухую смесь в смесителе вместе с низкокальцевым силикатным цементом. Пористое тело может дополнительно содержать один или более водопонижающий(их) агент(ов), воздухововлекающий(их) агент(ов), замедлитель(ей) схватывания и/или их комбинации, каждый при дозировке от 1 до 15 мл на килограмм цементирующих материалов. Такие добавки добавляют в сухую смесь в смесителе вместе с низкокальцевым силикатным цементом.

Согласно одному из аспектов композиционный материал на основе низкокальцевого силикатного цемента, имеющий множество пор с модифицированным поровым раствором, содержит связывающую матрицу, содержащую множество связывающих элементов, при этом каждый связывающий элемент содержит сердечник, при этом указанный сердечник состоит из карбонизируемого материала, первого слоя, содержащего диоксид кремния, который по меньшей мере частично покрывает по меньшей мере некоторую периферийную часть сердечника, и второго слоя, содержащего карбонат кальция и/или магния, который по меньшей мере частично покрывает некоторую периферийную часть первого слоя, содержащего диоксид кремния. Согласно определенным вариантам реализации сердечник содержит по меньшей мере один синтетический состав, содержащий кальций или магний, кремний и кислород. Согласно другим вариантам реализации связывающую матрицу получают из пористого тела, при этом указанное пористое тело содержит множество частиц предшественников, при этом указанные частицы предшественники превращаются в связывающие элементы.

Согласно другому аспекту, показанному на фиг. 11А, 11В, настоящее изобретение в целом относится к бетонной конструкции (110, 130), содержащей композиционный материал на основе низкокальцевого силикатного цемента, содержащий модифицированный поровый раствор и один или более железных или стальных компонентов (120, 140), по меньшей мере частично встроенных в указанный материал. Согласно определенным вариантам реализации один или более железных или стальных компонентов

выполнены из простой углеродистой стали, стали с эпоксидным покрытием, оцинкованной стали и/или нержавеющей стали. Согласно определенным вариантам реализации один или более железных или стальных компонентов представляют собой арматурный стержень или сетку (140).

Согласно еще одному аспекту настоящее изобретение в целом относится к способам получения композиционных материалов на основе низкокальциевого силикатного цемента и конструкций, выполненных из указанных материалов. Способ получения карбонизированного материала на основе низкокальциевого силикатного цемента включает

смешивание низкокальциевого силикатного цемента с водой и частицами наполнителя, содержащими CaO или SiO<sub>2</sub>, размер которых составляет от 0,1 мкм до 1000 мкм, с получением влажной смеси;

литье влажной смеси в пресс-форме,

при этом формованная влажная смесь имеет множество пор, содержащих по меньшей мере некоторое количество воды,

при этом вода растворяет по меньшей мере некоторые элементы из низкокальциевого силикатного цемента и/или частиц наполнителя с получением порового раствора,

при этом pH указанного порового раствора в формованной влажной смеси составляет 11,5 или более;

необязательное предварительное отверждение формованной влажной смеси;

удаление формованной влажной смеси или предварительно отвержденной формованной влажной смеси из пресс-формы с получением пористого тела, содержащего поры, содержащие поровый раствор; и

отверждение пористого тела, содержащего поры, содержащие поровый раствор, в условиях

давления от примерно атмосферного давления до примерно 30 psi (примерно 207 кПа);

температуры в диапазоне от примерно 30°C до примерно 90°C;

относительной влажности от примерно 10% до примерно 90%;

атмосферы с концентрацией газообразного CO<sub>2</sub> от примерно 15% до примерно 100%; и

в течение от примерно 8 ч до примерно 28 дней с получением карбонизированного материала на основе низкокальциевого силикатного цемента, содержащего поры, содержащие модифицированный поровый раствор,

при этом pH указанного модифицированного порового раствора в отвержденном карбонизированном композиционном материале на основе низкокальциевого силикатного цемента составляет по меньшей мере 9,5.

Согласно определенным вариантам реализации предложенный способ дополнительно включает необязательное предварительное отверждение формованной смеси с получением пористого тела с достаточной твердостью, позволяющей извлекать его из пресс-формы, перемещать и впоследствии отверждать. Необязательное предварительное отверждение формованной смеси можно осуществлять при следующих условиях: давление от примерно атмосферного до примерно 30 psi (примерно 207 кПа), температура от примерно 30°C до примерно 90°C (например, от примерно 30°C до примерно 80°C, от примерно 30°C до примерно 70°C, от примерно 30°C до примерно 60°C, от примерно 30°C до примерно 50°C, от примерно 40°C до примерно 90°C, от примерно 50°C до примерно 90°C, от примерно 60°C до примерно 90°C), относительная влажность от примерно 10% до примерно 90% (например, от примерно 10% до примерно 70%, от примерно 10% до примерно 50%, от примерно 10% до примерно 30%, от примерно 20% до примерно 90%, от примерно 40% до примерно 90%, от примерно 60% до примерно 90%), атмосфера, содержащая окружающий воздух, газообразный CO<sub>2</sub> или комбинацию двух указанных компонентов, применяемых либо последовательно, либо в виде смешанной среды, содержащей как окружающий воздух, так и газообразный CO<sub>2</sub>, при этом концентрация CO<sub>2</sub> (если он присутствует) составляет от примерно 15% до примерно 100% (например, примерно 15%, от примерно 15% до примерно 90%, от примерно 15% до примерно 80%, от примерно 15% до примерно 70%, от примерно 30% до примерно 90%, от примерно 30% до примерно 80%, от примерно 30% до примерно 70%, от примерно 40% до примерно 100%, от примерно 50% до примерно 100%, от примерно 60% до примерно 100%), и в течение от примерно 3 ч до примерно 14 дней (например, от примерно 3 ч до 7 дней, от примерно 3 ч до 4 дней, от примерно 3 ч до 3 дней, от примерно 3 ч до 2 дней, от примерно 3 до 36 ч, от примерно 3 до 24 ч, от примерно 3 до 12 ч, от примерно 6 ч до 14 дней, от примерно 12 ч до 14 дней, от примерно 20 ч до 14 дней, от 1 до 14 дней, от примерно 3 до 14 дней, от примерно 7 до 14 дней). Все перечисленные выше значения включают указанные верхний и нижний предельные значения, а также все целые числа, входящие в данный диапазон.

Согласно некоторым вариантам реализации перед стадией отверждения предварительно отвержденную формованную смесь разрезают или обрабатывают иным образом для придания продукту требуемой формы.

Согласно определенным вариантам реализации предложенных способов указанные способы включают добавление одной или более добавок, повышающих pH, в процессе формования пористого тела. Такая(ие) добавка(и), повышающая(ие) pH включает(ют) тетрагидрат нитрата кальция, нитрит кальция, NaOH, бикарбонат натрия, OPC, силикат натрия, спекшийся CaO, спекшийся MgO, повторно используемый материал высокощелочного бетона (CRM), шлаковый заполнитель и их комбинации. Добавку(и),

повышающую(ие) рН, можно добавлять в состав при дозировке от примерно 1% до примерно 20% по массе относительно общего количества цементирующих материалов. Указанные добавки добавляют к сухой смеси в смесителе вместе с низкокальциевым силикатным цементом. В настоящем документе "спекшиеся" СаО и MgO представляют собой оксиды кальция и магния, имеющие небольшую реакционную способность или не имеющие реакционной способности в результате кальцинирования при высоких температурах.

Согласно определенным вариантам реализации предложенных способов пористое тело дополнительно содержит одну или более добавок для улучшения водостойкости (например, летучую золу класса С, летучую золу класса F, измельченный гранулированный доменный шлак (GGBFS), мелкодисперсный стеклянный порошок, стекловидный алюмосиликат кальция, тонкую кремнеземную пыль, известняковый порошок и их комбинацию). Добавки, обеспечивающие водостойкость, вводят при дозировке от примерно 1% до примерно 20% по массе относительно общего количества цементирующих материалов. Такие добавки можно добавлять в сухую смесь в смесителе вместе с низкокальциевым силикатным цементом.

Согласно определенным вариантам реализации предложенных способов в процессе формирования пористого тела можно добавлять один или более водопонижающих агентов, воздухоовлекающих агентов, замедлителей схватывания и их комбинации.

Согласно определенным вариантам реализации предложенных способов пористое тело содержит полностью или частично встроенные в него один или более железных или стальных компонентов (например, выполненных из простой углеродистой стали, стали с эпоксидным покрытием, оцинкованной стали или нержавеющей стали), таких как арматурные стержни или сетки.

Согласно определенным вариантам реализации предложенных способов отверждение осуществляют в следующих условиях с получением карбонизированных композиционных материалов на основе низкокальциевого силикатного цемента и изделий, выполненных из указанных материалов: давление от примерно атмосферного давления до примерно 30 psi (примерно 207 кПА), температура от примерно 30°C до примерно 90°C, относительная влажность от примерно 10% до примерно 90%, атмосфера, содержащая газообразный CO<sub>2</sub> с концентрацией от примерно 15% до примерно 100%. Общее время отверждения составляет менее 7 дней с момента начала карбонизации и примерно 8 ч или более. Согласно определенным вариантам реализации общее время отверждения составляет менее примерно 14 дней с момента начала карбонизации и примерно 8 ч или более. Согласно другим вариантам реализации общее время отверждения составляет менее примерно 28 дней с момента начала карбонизации и примерно 8 ч или более. Таким образом, общее время отверждения может составлять от примерно 8 ч до примерно 28 дней. Общее время и условия отверждения включают верхний и нижний предельные значения, приведенные выше, а также все целые числа, попадающие в указанный диапазон. Общее время отверждения включает любое время необязательного предварительного отверждения, как описано ниже. Отверждение можно осуществлять как одну стадию отверждения формованной смеси. Альтернативно, отверждение можно осуществлять в две или более стадий. Например, формованную смесь можно подвергнуть предварительному отверждению, удалить предварительно отвержденное тело из пресс-формы, а затем отвердить на дополнительной стадии. Приведенные выше условия отверждения применимы к обязательной стадии отверждения, которая придает достаточную карбонизацию и конечную прочность. Такие же условия можно использовать для предварительного отверждения, за исключением того что атмосфера при предварительном отверждении может содержать окружающий воздух, газообразный CO<sub>2</sub> или комбинацию двух указанных компонентов, применяемых либо последовательно, либо в виде смешанной среды, содержащей как окружающий воздух, так и газообразный CO<sub>2</sub>. Альтернативно, хотя каждую фазу отверждения проводят в приведенных выше диапазонах давления, температуры и концентрации диоксида углерода, общее время отверждения по продолжительности составляет не более 28 дней, не более 14 дней, не более 7 дней, не более 24 ч или не более 20 ч.

Согласно дополнительным вариантам реализации предложенного способа невыдержанное (некарбонизированное) пористое тело, выполненное из низкокальциевого силикатного цемента, характеризуется множеством пор, содержащих в одной или более порах поровый раствор с начальным рН (т.е. до отверждения или предварительного отверждения), составляющим более примерно 12 (например, более примерно 12,5 или более примерно 13).

Согласно другим вариантам реализации предложенных способов пористое тело на основе низкокальциевого силикатного цемента карбонизируют, в том числе подвергая любым необязательным фазам предварительного отверждения и отверждения в условиях, описанных в настоящем документе, с получением материалов на основе низкокальциевого силикатного цемента и выполненных из них конструкций, содержащих множество пор с модифицированным поровым раствором, находящимся в одной или более порах, с рН более примерно 9,5, предпочтительно более примерно 10, предпочтительно более примерно 11, предпочтительно более примерно 11,5, предпочтительно более примерно 12,0, предпочтительно более примерно 12,5, предпочтительно более примерно 13,0 и предпочтительно более примерно 13,5. рН модифицированного порового раствора может составлять от примерно 9,5 до примерно 13,5, включая указанные верхний и нижний предельные значения и все целые числа, входящие в данный диапазон.

Согласно определенным вариантам реализации предложенных способов материалы на основе низ-

кокальциевого силикатного цемента и выполненные из них конструкции, описанные в настоящем документе, можно дополнительно охарактеризовать путем предоставления карбонизированного тела, прочность при сжатии которого составляет, например, 3500 psi (примерно 24130 кПа) или более, более примерно 4000 psi (примерно 27580 кПа), более примерно 5000 psi (примерно 34470 кПа), более примерно 6000 psi (примерно 41370 кПа), более примерно 7000 psi (примерно 48260 кПа), более примерно 8000 psi (примерно 55160 кПа), более примерно 9000 psi (примерно 62050 кПа) или равна или превышает 10000 psi (примерно 68950 кПа). Прочность при сжатии может составлять от примерно 3500 psi (примерно 24130 кПа) до примерно 10000 psi (примерно 68950 кПа), включая указанные верхний и нижний предельные значения и все целые числа, входящие в данный диапазон. Такие значения прочности при сжатии можно получить при общем времени отверждения менее 7 дней с момента начала карбонизации и примерно 8 ч или более. Согласно определенным вариантам реализации такие значения прочности при сжатии получают при общем времени отверждения менее примерно 14 дней с момента начала карбонизации и примерно 8 ч или более. Согласно другим вариантам реализации такие значения прочности при сжатии получают при общем времени отверждения менее примерно 28 дней с момента начала карбонизации и примерно 8 ч или более. Таким образом, общее время отверждения может составлять от примерно 8 ч до примерно 28 дней. Общее время отверждения включает верхний и нижний предельные значения, приведенные выше, а также все значения времени, попадающие в указанный диапазон. Общее время отверждения включает любое время необязательного предварительного отверждения, как описано в настоящем документе ниже. Ранее в настоящем документе описаны условия отверждения и необязательного предварительного отверждения.

Согласно определенным вариантам реализации предложенный способ дополнительно включает обработку карбонизированных материалов на основе низкокальциевого силикатного цемента и выполненных из них конструкций с помощью раствора с высоким рН (например, с помощью насыщенной известковой воды) в течение периода времени, достаточного для повышения рН порового раствора. Согласно некоторым вариантам реализации воздействие раствора с высоким рН увеличивает рН порового раствора в бетоне на основе низкокальциевого силиката. Раствор с высоким рН можно получить при применении таких материалов, как гидроксид натрия, гидроксид кальция, гидроксид калия. Дозировка указанных материалов может составлять от 0,01N до 1N. Насыщенную известковую воду можно получить, например, путем добавления более 2 г гидроксида кальция в 1 л деионизированной воды. Такие растворы с высоким рН можно использовать для полного погружения в них материала на основе низкокальциевого силиката.

В другом способе раствором с высоким рН можно пропитывать указанный низкокальциевый силикатный цемент путем создания преград высотой примерно 2 дюйма (примерно 5,1 см) и затопления поверхности тела низкокальциевого силикатного цемента раствором с высоким рН в течение периода времени, достаточного для повышения рН порового раствора до значения, приведенного в настоящем документе. Подходящие периоды времени для воздействия особенно не ограничены, но могут составлять, например, порядка по меньшей мере одной недели. Согласно некоторым вариантам реализации воздействие раствора с высоким рН предпочтительно составляет две недели или дольше.

Согласно еще одному аспекту настоящее изобретение в целом относится к карбонизированному композиционному материалу на основе низкокальциевого силикатного цемента, полученному с помощью описанных в настоящем документе способов. Как показано на фиг. 11А, 11В, указанные способы позволяют получить бетонную конструкцию (110, 130), содержащую композиционный материал на основе низкокальциевого силикатного цемента, содержащий модифицированный поровый раствор и один или более железных или стальных компонентов (120, 140), по меньшей мере частично встроенных в указанный материал. Согласно определенным вариантам реализации один или более железных или стальных компонентов выполнены из простой углеродистой стали, стали с эпоксидным покрытием, оцинкованной стали и/или нержавеющей стали. Согласно определенным вариантам реализации один или более железных или стальных компонентов представляют собой арматурный стержень или сетку (140). Арматурные элементы вводятся любым обычным способом, например, размещаются в пресс-форме перед введением в нее влажной цементной смеси.

Бетонные композиционные материалы и конструкции, выполненные из низкокальциевого силикатного цемента согласно настоящему изобретению, демонстрируют значительное улучшение срока службы и полезности изготовленных бетонных конструкций. Бетонные композиционные материалы и конструкции, выполненные из низкокальциевого силикатного цемента, полученного согласно предложенному способу, проявляют отличные рабочие характеристики как в пресной водной среде, так и в соленой водной среде. Согласно определенным вариантам реализации коррозия карбонизированного армированного низкокальциевого силикатного цемента не возникает в пресной водной среде в течение по меньшей мере 50 дней, или по меньшей мере через 60 дней, или по меньшей мере через 90 дней, или по меньшей мере через 180 дней, или по меньшей мере через 360 дней, или по меньшей мере через 720 дней, или по меньшей мере 1440 дней, или по меньшей мере через 3600 дней, или по меньшей мере 7200 дней, или по меньшей мере 11000 дней. Согласно другим вариантам реализации коррозия в карбонизированном армированном низкокальциевом силикатном цементе в соленой водной среде не возникает в течение по меньшей мере

50 дней, или по меньшей мере через 60 дней, или по меньшей мере через 90 дней, или по меньшей мере 180 дней, или по меньшей мере 360 дней, или по меньшей мере 720 дней, или по меньшей мере 1440 дней, или по меньшей мере 3600 дней, или по меньшей мере 7200 дней, или по меньшей мере 11000 дней.

Сборные конструкции из карбонизируемых низкокальциевых силикатных цементов.

Термин "низкокальциевый силикат" определен в настоящем документе выше. В настоящем документе "карбонизируемый" относится к материалу, взаимодействующему с  $\text{CO}_2$  посредством реакции карбонизации в условиях, описанных в настоящем документе. Материал является "некарбонизируемым", если он не взаимодействует с  $\text{CO}_2$  посредством реакции карбонизации в условиях, описанных в настоящем документе. Иллюстративные карбонизируемые фазы силиката кальция включают фазу CS (волластонит или псевдоволластонит и иногда выражаемую формулами  $\text{CaSiO}_3$  или  $\text{CaOSiO}_2$ ), фазу  $\text{C}_3\text{S}_2$  (ранкинит и иногда выражаемую формулами  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  или  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ), фазу  $\text{C}_2\text{S}$  (белит,  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  или ларнит,  $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$  или бредигит,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  или  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  и иногда выражаемую формулами  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  или  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Аморфные фазы также могут быть карбонизируемыми в зависимости от их состава. Каждый из перечисленных материалов может включать один или более ионов и оксидов других металлов (например, оксиды алюминия, магния, железа или марганца) или их смеси или может включать определенное количество силиката магния в природной или синтетической форме(ах) в диапазоне от следового количества (1%) до примерно 50% или более по массе. Иллюстративные некарбонизируемые или инертные фазы включают мелилит ( $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7]$ ) и кристаллический диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ).

Следует понимать, что композиции низкокальциевого силиката, фазы низкокальциевого силиката и способы, описанные в настоящем документе, можно адаптировать для применения фаз силиката магния вместо фаз силиката кальция или наряду с ними. В настоящем документе термин "силикат магния" относится к природным минералам или синтетическим веществам, состоящим из одной или более групп соединений, содержащих магний и кремний, в том числе, например,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (также известному как фостерит) и  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (также известному как тальк) и  $\text{CaMgSiO}_4$  (также известному как монтичеллит), при этом каждый из указанных материалов может содержать один или более ионов и оксидов других металлов (например, оксиды кальция, алюминия, железа или марганца) или их смеси или может включать некоторое количество силиката кальция в природной или синтетической(их) форме(ах) в диапазоне от следового количества (1%) до примерно 50% или более по массе.

Согласно иллюстративным вариантам реализации используют композицию измельченного силиката кальция. Композиция измельченного силиката кальция может иметь средний размер частиц, измеренный с помощью коммерчески доступного анализатора размера частиц, такого как Mastersizer 2000, от примерно 1 мкм до примерно 100 мкм (например, от примерно 1 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 30 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 20 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 10 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 5 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 90 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 70 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 70 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 30 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 20 мкм, примерно 1, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мкм). Композиция измельченного силиката кальция может иметь насыпную плотность от примерно 0,5 г/мл до примерно 3,5 г/мл (например, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 2,8, 3,0, 3,5 г/мл), насыпную плотность после уплотнения от примерно 1,0 г/мл до примерно 1,2 г/мл и удельную поверхность по Блейну от примерно 150 м<sup>2</sup>/кг до примерно 700 м<sup>2</sup>/кг (например, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 м<sup>2</sup>/кг). Удельная поверхность по Блейну представляет собой меру крупности цемента и измеряется методом согласно ASTM C204.

Согласно иллюстративным вариантам реализации композиции низкокальциевого силиката, предложенной в настоящем изобретении, в указанной композиции используют измельченный силикат кальция с размером частиц  $d_{10}$  более 1 мкм.

Для получения композиционных материалов из карбонизируемой композиции согласно настоящему изобретению можно использовать любой подходящий наполнитель, например материалы, содержащие оксид кальция и/или диоксид кремния. Иллюстративные наполнители включают инертные материалы, такие как трапп, строительный песок, горохообразный гравий. Согласно некоторым предпочтительным вариантам реализации в качестве наполнителей также можно использовать легкие наполнители, такие как перлит или вермикулит. В качестве мелкодисперсных наполнителей также можно использовать такие материалы, как промышленные отходы (например, летучая зола, шлак, тонкая кремнеземная пыль).

Множество наполнителей могут иметь любой подходящий средний размер частиц и распределение частиц по размерам. Согласно определенным вариантам реализации множество наполнителей имеют средний размер частиц от примерно 0,25 мм до примерно 25 мм (например, от примерно 5 мм до примерно 20 мм, от примерно 5 мм до примерно 18 мм, от примерно 5 мм до примерно 15 мм, от примерно 5

мм до примерно 12 мм, от примерно 7 мм до примерно 20 мм, от примерно 10 мм до примерно 20 мм, примерно  $\frac{1}{8}$ " (примерно 0,32 см), примерно  $\frac{1}{4}$ " (примерно 0,64 см), примерно  $\frac{3}{8}$ " (примерно 0,95 см), примерно  $\frac{1}{2}$ " (1,27 см), примерно  $\frac{3}{4}$ " (примерно 1,9 см).

В композиционный материал также могут быть включены химические примеси, например пластификаторы, замедлители, ускорители, диспергаторы и другие вещества, модифицирующие реологические свойства. Кроме того, могут быть добавлены некоторые коммерчески доступные химические агенты, такие как Glenium™ 7500 от компании BASF® Chemicals и Acumer™ от компании Dow Chemical Company. Согласно определенным вариантам реализации в зависимости от требуемого композиционного материала один или более пигментов могут быть равномерно распределены или по существу неравномерно распределены в связывающих матрицах. Пигмент может представлять собой любой подходящий пигмент, в том числе, например, оксиды различных металлов (например, черный железистый оксидный пигмент, оксид кобальта и оксид хрома). Пигмент может иметь любой цвет или цвета, например, выбранные из черного, белого, синего, серого, розового, зеленого, красного, желтого и коричневого. Пигмент может присутствовать в любом подходящем количестве в зависимости от требуемого композиционного материала, например, в количестве от примерно 0,0% до примерно 10% по массе.

Карбонизация CSC цемента.

Основная полезность карбонизируемой CSC композиции состоит в том, что ее можно карбонизировать с получением композиционных материалов, которые можно использовать в самых различных областях.

Предполагается, что в процессе карбонизации силиката кальция протекают следующие реакции, как описано в настоящем документе:



В общем случае  $\text{CO}_2$  вводят в виде газовой фазы, которая растворяется в инфильтрационной текучей среде, такой как вода. При растворении  $\text{CO}_2$  образуются кислые углеродные соединения (такие как угольная кислота ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )), что приводит к снижению pH раствора. Слабокислый раствор инконгруэнтно растворяет соединения кальция из фаз силиката кальция. Кальций может выщелачиваться из кальцийсодержащих аморфных фаз посредством аналогичного механизма. Высвобожденные катионы кальция и диссоциированные карбонатные соединения приводят к осаждению нерастворимых карбонатов. Предполагается, что обогащенные диоксидом кремния слои остаются на минеральных частицах в виде слоев, обедненных кальцием.

$\text{CaCO}_3$ , полученный в результате таких или любых других реакций карбонизации  $\text{CO}_2$ , описанных в настоящем документе, может существовать в виде одного или более из нескольких полиморфов  $\text{CaCO}_3$  (например, кальцита, арагонита и ватерита). Частицы  $\text{CaCO}_3$  предпочтительно находятся в форме кальцита, но также могут присутствовать в виде арагонита или ватерита или в виде комбинации двух или трех из указанных полиморфов (например, кальцита/арAGONита, кальцита/ватерита, арагонита/ватерита или кальцита/арAGONита/ватерита).

Можно использовать любой подходящий сорт  $\text{CO}_2$  в зависимости от требуемого результата карбонизации. Например, можно использовать  $\text{CO}_2$  технического сорта с чистотой примерно 99%, который можно приобрести в самых различных промышленных газовых компаниях, таких как Praxair, Inc., Linde AG, Air Liquide и др. Запас  $\text{CO}_2$  можно держать в больших герметизированных резервуарах для хранения в форме жидкого диоксида углерода, температуру которого регулируют таким образом, чтобы она позволяла поддерживать требуемое давление пара, например приблизительно 300 psig (примерно 2068 кПа изб.). Затем такой газ подают по трубам в оболочку или камеру отверждения с помощью  $\text{CO}_2$  (карбонизации). В самой простой системе  $\text{CO}_2$  пропускают через оболочку с контролируемой скоростью, достаточной для вытеснения окружающего воздуха, содержащегося в оболочке. В общем случае время продувки будет зависеть от размера оболочки и скорости, с которой подают газообразный  $\text{CO}_2$ . Во многих системах такой процесс продувки оболочки от воздуха можно осуществить за время, измеренное в минутах, необходимое для доведения концентрации  $\text{CO}_2$  до разумного уровня с тем, чтобы впоследствии можно было провести процесс отверждения. В простых системах газообразный  $\text{CO}_2$  далее подают в указанную систему с заданной скоростью для поддержания концентрации  $\text{CO}_2$ , достаточной для инициирования реакции отверждения.

Карбонизацию, например, можно осуществлять путем взаимодействия силиката кальция с  $\text{CO}_2$  посредством контролируемого процесса гидротермического жидкофазного спекания (HLPS) для создания связывающих элементов, которые удерживают вместе различные компоненты композиционного материала. Например, согласно предпочтительным вариантам реализации  $\text{CO}_2$  используют в качестве реакционноспособного соединения, что приводит к изоляции  $\text{CO}_2$  и созданию связывающих элементов в полученных композиционных материалах с углеродным отпечатком, несравнимым с любой существующей технологией производства. Процесс HLPS термодинамически иницируют за счет свободной энергии химической(их) реакции(ий) и уменьшения поверхностной энергии (площади), вызванного ростом кри-

сталлов. Кинетика процесса HLPS протекает с разумной скоростью при низкой температуре, поскольку для транспортировки реакционноспособных веществ используют раствор (водный или неводный) вместо применения текучей среды с высокой температурой плавления или высокотемпературной среды в твердом состоянии.

Обсуждение различных особенностей HLPS, карбонизируемых цементов на основе силиката кальция, карбонизации и получения связывающих элементов, соответствующего устройства и процессов, а также сопутствующих проблем можно найти в патенте США № 8114367, публикации патента США № US 2009/0143211 (№ заявки 12/271566), публикации патента США № US 2011/0104469 (№ заявки 12/984299), публикации патента США № 2009/0142578 (№ заявки 12/271513), публикации патента США № 2013/0122267 (№ заявки 13/411218), публикации патента США № 2012/0312194 (№ заявки 13/491098), WO 2009/102360 (PCT/US 2008/083606), WO 2011/053598 (PCT/US 2010/054146), WO 2011/090967 (PCT/US 2011/021623), предварительной заявке на патент США № 61/708423, поданной 1 октября 2012 г., и публикации патента США № 2014/0127450 (№ заявки 14/045758), публикации патента США № 2015/0266778 (№ заявки 14/045519), публикации патента США № 2014/0127458 (№ заявки 14/045766), публикации патента США № 2014/0342124 (№ заявки 14/045540), публикации патента США № 2014/0272216 (№ заявки 14/207413), публикации патента США № 2014/0263683 (№ заявки 14/207421), публикации патента США № 2014/0314990 (№ заявки 14/207920), патенте США № 9221027 (№ заявки 14/209238), публикации патента США № 2014/0363665 (№ заявки 14/295601), публикации патента США № 2014/0361471 (№ заявки 14/295402), публикации патента США № 2016/0355439 (№ заявки 14/506079), публикации патента США № 2015/0225295 (№ заявки 14/602313), публикации патента США № 2015/0056437 (№ заявки 14/463901), публикации патента США № 2016/0168720 (№ заявки 14/584249), публикации патента США № 2015/0336852 (№ заявки 14/818629), публикации патента США № 2016/0031757 (№ заявки 14/817193), публикации патента США № 2016/0272544 (№ заявки 15/074659), публикации патента США № 2016/0096773 (№ заявки 14/874350), публикации патента США № 2016/0340261 (№ заявки 14/715497), публикация патента США № 2016/0272545 (№ заявки 15/074692), публикации патента США № 2017/0102373 (№ заявки 15/290328), публикации патента США № 2017/0121223 (№ заявки 15/335520), публикации патента США № 2017/0204010 (№ заявки 15/409352), публикации патента США № 2017/0253530 (№ заявки 15/449736), публикации патента США № 2017/0260096 (№ заявки 15/451344), публикации патента США № 2017/0320781 (№ заявки 15/587705), публикации патента США № US 2017/0341989 (№ заявки 15/609908), заявке США № 15/716392, поданной 26 сентября 2017 г., заявке США № 15/831135, поданной 4 декабря 2017 г., при этом каждый из перечисленных документов в полном объеме и явным образом включен в настоящее описание посредством ссылки для всех целей.

Фиг. 1-8 представляют собой диаграммы фазового равновесия, на которых показаны различные фазовые соотношения между некоторыми из материалов, описанных в настоящем документе.

Связывающие элементы.

Процесс карбонизации позволяет получить карбонизированный композиционный материал и конструкции, которые, как видно под микроскопом, содержат множество связывающих элементов, имеющих один или более типов микроструктуры. В совокупности множество связывающих элементов образуют взаимосвязанную связывающую матрицу, создающую прочность соединения и удерживающую композиционный материал. Например, микроструктурированные связывающие элементы могут представлять собой

связывающий элемент, содержащий ядро из непрореагировавшей карбонизируемой фазы силиката кальция, полностью или частично окруженное обогащенным диоксидом кремния слоем различной толщины, который полностью или частично инкапсулирован частицами  $\text{CaCO}_3$ ;

связывающий элемент, содержащий ядро из диоксида кремния, полученного путем карбонизации карбонизируемой фазы силиката кальция, полностью или частично окруженное обогащенным диоксидом кремния слоем различной толщины, который полностью или частично инкапсулирован частицами  $\text{CaCO}_3$ ;

связывающий элемент, содержащий ядро из диоксида кремния, полученного путем карбонизации карбонизируемой фазы силиката кальция и полностью или частично инкапсулированного частицами  $\text{CaCO}_3$ ;

связывающий элемент, содержащий ядро из некарбонизируемой фазы, полностью или частично инкапсулированное частицами  $\text{CaCO}_3$ ;

связывающий элемент, содержащий многофазное ядро, состоящее из диоксида кремния, полученного путем карбонизации карбонизируемой фазы силиката кальция, и частично прореагировавшего силиката кальция, при этом указанное многофазное ядро полностью или частично окружено обогащенным диоксидом кремния слоем различной толщины, который полностью или частично инкапсулирован частицами  $\text{CaCO}_3$ ;

связывающий элемент, содержащий многофазное ядро, состоящее из некарбонизируемой фазы и частично прореагировавшего силиката кальция, при этом указанное многофазное ядро полностью или частично окружено обогащенным диоксидом кремния слоем различной толщины, который полностью

или частично инкапсулирован частицами  $\text{CaCO}_3$ ; или

связывающий элемент, содержащий частицы частично прореагировавшего силиката кальция без отчетливого ядра и слоя диоксида кремния, инкапсулированного частицами  $\text{CaCO}_3$ ; и

связывающий элемент, содержащий пористые частицы без отчетливого слоя диоксида кремния, инкапсулированного частицами  $\text{CaCO}_3$ .

В общем случае обогащенный диоксидом кремния слой имеет толщину, варьирующую в одном связывающем элементе и от связывающего элемента к связываемому элементу, обычно составляющую от примерно 0,01 мкм до примерно 50 мкм. Согласно некоторым предпочтительным вариантам реализации толщина обогащенного диоксидом кремния слоя составляет от примерно 1 мкм до примерно 25 мкм. В настоящем документе "обогащенный диоксидом кремния" относится в общем случае к содержанию диоксида кремния, которое является значительным по сравнению с компонентами материала, например к содержанию диоксида кремния, составляющему более примерно 50% по объему. Остальная часть обогащенного диоксидом кремния слоя в основном состоит из  $\text{CaCO}_3$ , например, от примерно 10% до примерно 50%  $\text{CaCO}_3$  по объему. Обогащенный диоксидом кремния слой также может содержать инертные или непрореагировавшие частицы, например от примерно 10% до примерно 50% мелилита по объему. Обогащенный диоксидом кремния слой обычно имеет переходную зону от содержания преимущественно диоксида кремния к содержанию преимущественно  $\text{CaCO}_3$ . Диоксид кремния и  $\text{CaCO}_3$  могут присутствовать в виде смешанных или дискретных участков.

Обогащенный диоксидом кремния слой также характеризуется содержанием диоксида кремния, варьирующим от связывающего элемента к связываемому элементу и обычно составляющим от примерно 50% до примерно 90% по объему (например, от примерно 60% до примерно 80%). Согласно определенным вариантам реализации обогащенный диоксидом кремния слой обычно характеризуется содержанием диоксида кремния, составляющим от примерно 50% до примерно 90% по объему, и содержанием  $\text{CaCO}_3$ , составляющим от примерно 10% до примерно 50% по объему. Согласно определенным вариантам реализации обогащенный диоксидом кремния слой характеризуется содержанием диоксида кремния, составляющим от примерно 70% до примерно 90% по объему, и содержанием  $\text{CaCO}_3$ , составляющим от примерно 10% до примерно 30% по объему. Согласно определенным вариантам реализации обогащенный диоксидом кремния слой характеризуется содержанием диоксида кремния, составляющим от примерно 50% до примерно 70% по объему, и содержанием  $\text{CaCO}_3$ , составляющим от примерно 30% до примерно 50% по объему. Обогащенный диоксидом кремния слой может окружать ядро, обеспечивая в разных местах различные степени покрытия, составляющие от примерно 1% до примерно 99% от площади наружной поверхности ядра (например, от примерно 10% до примерно 90%). Согласно определенным вариантам реализации обогащенный диоксидом кремния слой окружает ядро со степенью покрытия, составляющей менее примерно 10% от площади наружной поверхности ядра. Согласно определенным вариантам реализации обогащенный диоксидом кремния слой различной толщины окружает ядро со степенью покрытия, составляющей более примерно 90% от площади наружной поверхности ядра. Связывающий элемент может иметь любой размер и любую регулярную или нерегулярную морфологию, морфологию твердотельного или полого материала, которой так или иначе может быть отдано предпочтение путем выбора сырьевых материалов и способа производства с учетом предполагаемого применения. Иллюстративные морфологии включают кубы, кубоиды, призмы, диски, пирамиды, многогранники или многогранные частицы, цилиндры, сферы, конусы, кольца, трубки, полумесяцы, иглы, волокна, нити, хлопья, сферы, субсферы, шарики, виноградины, гранулы, продолговатые фигуры, стержни, чешуйки и т.п.

Множество связывающих элементов могут иметь любой подходящий средний размер частиц и распределение частиц по размерам в зависимости от требуемых свойств и рабочих характеристик композиционного продукта. Например, согласно определенным вариантам реализации множество связывающих элементов имеют средний размер частиц от примерно 1 мкм до примерно 100 мкм (например, от примерно 1 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 30 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 20 мкм, от примерно 1 мкм до примерно 10 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 90 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 70 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 80 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 70 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 60 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 30 мкм, от примерно 10 мкм до примерно 20 мкм).

Взаимосвязанная сеть связывающих элементов (связывающая матрица) также может включать множество крупных и/или мелких частиц наполнителя, которые могут состоять из любого подходящего материала, иметь любой подходящий размер и распределение частиц по размерам. Например, согласно некоторым предпочтительным вариантам реализации частицы наполнителя выполнены из материала, обогащенного карбонатом кальция, такого как известняк (например, измельченный известняк). В некоторых материалах частицы наполнителя выполнены из одного или более материала на основе  $\text{SiO}_2$  или силиката, такого как кварц, слюда, гранит и полевой шпат (например, измельченный кварц, измельченная слюда, измельченный гранит, измельченный полевой шпат).

Согласно определенным вариантам реализации частицы наполнителя могут включать природные, синтетические и повторно используемые материалы, такие как стекло, стекло вторичной обработки, угольный шлак, летучая зола, материал, обогащенный карбонатом кальция, и материал, обогащенный карбонатом магния.

Согласно определенным вариантам реализации множество частиц наполнителя имеют средний размер от примерно 5 мкм до примерно 7 мм (например, от примерно 5 мкм до примерно 5 мм, от примерно 5 мкм до примерно 4 мм, от примерно 5 мкм до примерно 3 мм, от примерно 5 мкм до примерно 2 мм, от примерно 5 мкм до примерно 1 мм, от примерно 5 мкм до примерно 500 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 300 мкм, от примерно 20 мкм до примерно 5 мм, от примерно 20 мкм до примерно 4 мм, от примерно 20 мкм до примерно 3 мм, от примерно 20 мкм до примерно 2 мм, от примерно 20 мкм до примерно 1 мм, от примерно 20 мкм до примерно 500 мкм, от примерно 20 мкм до примерно 300 мкм, от примерно 100 мкм до примерно 5 мм, от примерно 100 мкм до примерно 4 мм, от примерно 100 мкм до примерно 3 мм, от примерно 100 мкм до примерно 2 мм, от примерно 100 мкм до примерно 1 мм). Массовое отношение связывающих элементов к частицам наполнителя может представлять собой любые подходящие отношения в зависимости от предполагаемого применения продукта из композиционного материала. Например, массовое соотношение связывающих элементов к частицам наполнителя может составлять примерно от 5 до 99:примерно от 1 до 95, например, примерно от 10 до 99:примерно от 1 до 90, примерно от 20 до 99:примерно от 1 до 80, примерно от 30 до 99:примерно от 1 до 70, примерно от 50 до 90:примерно от 10 до 50, примерно от 70 до 90:примерно от 10 до 30, примерно от 5 до 90:примерно от 10 до 95, примерно от 5 до 80:примерно от 20 до 95, примерно от 5 до 60:примерно от 40 до 95. Согласно определенным вариантам реализации в зависимости от применения массовое соотношение связывающих элементов к частицам наполнителя может составлять примерно от 10 до 50:примерно от 50 до 90, например, примерно от 30 до 50:примерно от 50 до 70, примерно от 40 до 50:примерно от 50 до 60.

Связывающий элемент может иметь любой размер и любую регулярную или нерегулярную морфологию, морфологию твердотельного или полого материала в зависимости от предполагаемого применения. Иллюстративные морфологии включают кубы, кубоиды, призмы, диски, пирамиды, многогранники или многогранные частицы, цилиндры, сферы, конусы, кольца, трубки, полумесяцы, иглы, волокна, нити, хлопья, сферы, субсферы, шарики, виноградины, гранулы, продолговатые фигуры, стержни, чешуйки и т.п.

В общем случае, как более подробно обсуждается в настоящем документе, связывающий элемент получают из реакционноспособных материалов предшественников (например, частиц предшественников) посредством процесса превращения. Частицы предшественники могут иметь любой размер и форму при условии, что они соответствуют требованиям предполагаемого применения. Процесс превращения обычно приводит к получению соответствующих связывающих элементов, имеющих аналогичные размеры и формы частиц предшественников.

Согласно некоторым предпочтительным вариантам реализации частицы наполнителя выполнены из материала, обогащенного карбонатом кальция, такого как известняк (например, измельченный известняк). В некоторых материалах частицы наполнителя выполнены из одного или более материала на основе SiO<sub>2</sub> или силиката, такого как кварц, слюда, гранит и полевой шпат (например, измельченный кварц, измельченная слюда, измельченный гранит, измельченный полевой шпат).

Согласно определенным вариантам реализации частицы наполнителя могут включать природные, синтетические и повторно используемые материалы, такие как стекло, стекло вторичной обработки, угольный шлак, материал, обогащенный карбонатом кальция, и материал, обогащенный карбонатом магния.

Согласно определенным вариантам реализации такие композиционные материалы могут иметь различные рисунки, текстуры и другие характеристики, например видимые рисунки различных цветов. Кроме того, композиционные материалы согласно настоящему изобретению имеют прочность при сжатии, прочность на изгиб и характеристики водопоглощения, аналогичные обычному бетону или соответствующим природным материалам.

Согласно определенным вариантам реализации композиционный материал дополнительно содержит пигмент. Пигмент может быть равномерно распределен или по существу неравномерно распределен в связывающих матрицах в зависимости от требуемого композиционного материала. Пигмент может представлять собой любой подходящий пигмент, в том числе, например, оксиды различных металлов (например, оксид железа, оксид кобальта, оксид хрома). Пигмент может иметь любой цвет или цвета, например, выбранные из черного, белого, синего, серого, розового, зеленого, красного, желтого и коричневого. Пигмент может присутствовать в любом подходящем количестве в зависимости от требуемого композиционного материала, например, в количестве от примерно 0,0% до примерно 10% по массе (например, от примерно 0,0% до примерно 8%, от примерно 0,0% до примерно 6%, от примерно 0,0% до примерно 5%, от примерно 0,0% до примерно 4%, от примерно 0,0% до примерно 3%, от примерно 0,0% до примерно 2%, от примерно 0,0% до примерно 1%, от примерно 0,0% до примерно 0,5%, от примерно 0,0% до примерно 0,3%, от примерно 0,0% до примерно 2%, от примерно 0,0% до примерно 0,1%).

Согласно определенным вариантам реализации композиционный материал характеризуется водопоглощением, составляющим менее примерно 10%, которое измеряют путем замачивания материала в воде

в течение 24 ч. Разность масс между массой материала, выдержанного в воде в течение 24 ч, и абсолютно сухой массой материала (высушенного в течение 24 ч при 105°C), деленная на абсолютно сухую массу материала, представляет собой водопоглощение. Согласно некоторым другим вариантам реализации композиционный материал характеризуется водопоглощением, составляющим менее примерно 8%. Согласно некоторым другим вариантам реализации композиционный материал характеризуется водопоглощением, составляющим менее примерно 5%. Согласно некоторым другим вариантам реализации композиционный материал характеризуется водопоглощением, составляющим менее примерно 4%. Согласно некоторым другим вариантам реализации композиционный материал характеризуется водопоглощением, составляющим менее примерно 3%. Согласно некоторым другим вариантам реализации композиционный материал характеризуется водопоглощением, составляющим менее примерно 2%. Согласно некоторым другим вариантам реализации композиционный материал характеризуется водопоглощением, составляющим менее примерно 1%.

Композиционный материал может иметь одну или более из требуемых текстур, рисунков и физических свойств, в частности тех, которые характерны для природного камня. Согласно определенным предпочтительным вариантам реализации композиционный материал имеет видимый рисунок, подобный натуральному камню. Другие характеристики включают цвета (например, черный, белый, синий, розовый, серый (от бледного до темного), зеленый, красный, желтый, коричневый, голубой (голубовато-зеленый) или фиолетовый) и текстуры.

#### Регулирование CO<sub>2</sub>.

Согласно описанным вариантам реализации используют CO<sub>2</sub> технического сорта с чистотой примерно 99%, который предоставляется рядом различных промышленных газовых компаний, таких как Praxair, Inc., Linde AG, Air Liquide и др. Такое поставляемое сырье можно держать в больших герметизированных резервуарах для хранения в форме жидкого диоксида углерода, температуру которого регулируют таким образом, чтобы она позволяла поддерживать давление пара приблизительно равным 300 psig (примерно 2068 кПа изб.). Затем такой газ подают по трубам в оболочку или камеру отверждения с помощью CO<sub>2</sub>. В самой простой системе CO<sub>2</sub> пропускают через оболочку со скоростью, достаточной для вытеснения окружающего воздуха, содержащегося в оболочке. В общем случае время продувки будет зависеть от размера оболочки и скорости, с которой подают газообразный CO<sub>2</sub>. Во многих системах такой процесс продувки оболочки от воздуха можно осуществить за время, измеренное в минутах, необходимое для доведения концентрации CO<sub>2</sub> до требуемого уровня с тем, чтобы впоследствии можно было провести процесс отверждения. В простых системах газообразный CO<sub>2</sub> далее подают в указанную систему с заданной скоростью для поддержания концентрации CO<sub>2</sub>, достаточной для инициирования реакции отверждения. Согласно некоторым вариантам реализации газообразный CO<sub>2</sub> смешивают с воздухом внутри камеры отверждения для поддержания концентрации CO<sub>2</sub> на уровне примерно 30%, или примерно 40%, или примерно 45%, или примерно 50%, или примерно 60%, или примерно 65%, или примерно 70%, или примерно 75%, или примерно 80%, или примерно 85%, или примерно 90%, или примерно 95%, или примерно 99%.

В качестве примера авторы изобретения далее описывают способ поддержания концентраций диоксида углерода во время реакции, хорошо подходящий для поддержания довольно постоянной концентрации, хотя указанный способ представляет собой процесс с "замкнутым контуром", который, как правило, является наиболее дорогостоящим процессом. В таком способе используют измерение концентрации CO<sub>2</sub> непосредственно в системе и применяют контроллер, такой как PLC (программируемый логический контроллер), для регулирования концентрации CO<sub>2</sub> в заданной точке с помощью электронного/автоматического регулирующего клапана. Для непосредственного измерения CO<sub>2</sub> следует предпочтительно использовать такой метод измерения, как недиспергирующий инфракрасный датчик (NDIR). В методе измерения с помощью NDIR поток газовой пробы отбирают из системы с помощью насоса низкой производительности. Для удаления влаги из газового потока перед отбором проб газа с помощью NDIR прибора используют охладитель. Соответственно в измерениях, проведенных с помощью такого анализатора, отсутствует компонент газового потока в виде водяного пара и результаты таких измерений необходимо скорректировать для учета влаги, которая была удалена из испытуемого образца. Измерение влажности в газовом потоке указанной системы можно осуществить с помощью психрометрического метода с применением сухого и смоченного термометров, используя прибор для измерения влажности, оборудованный сухим и смоченным термометрами (психрометрами) или используя датчик влажности другого типа. Истинную концентрацию CO<sub>2</sub> можно рассчитать с помощью компьютерной системы управления или PLC. После того как истинная концентрация CO<sub>2</sub> будет известна, с помощью приводного дозирующего регулирующего клапана в систему можно добавить сухой CO<sub>2</sub>, если он был израсходован и его уровень опустился ниже заданного значения, необходимого в данный момент времени. Согласно различным вариантам реализации заданное значение может изменяться со временем при необходимости на основании опыта отверждения конкретных композиций, формы и размеров образцов композиционных материалов.

#### Регулирование влажности.

Фиг. 9 представляет собой схематическое изображение иллюстративной камеры отверждения ком-

позиционного материала с помощью  $\text{CO}_2$ , обеспечивающей увлажнение согласно принципам настоящего изобретения. Как показано на указанной фигуре, компоновка 10 включает камеру 12 для отверждения с помощью диоксида углерода, теплообменник 14, воздуходувку 16, линию 18 рециркуляции газа, трубопровод 20 для воды, распылитель воды или парогенератор 22, источник 24 диоксида углерода и дозирующий клапан 26. Как показано на фиг. 9, обеспечивают подачу 20 воды, при этом в атмосферу, циркулирующую внутри камеры 12 отверждения, добавляют водяной пар. Вода может представлять собой любой подходящий источник питьевой воды. Согласно некоторым вариантам реализации используют обычную водопроводную воду. Согласно некоторым вариантам реализации воду можно превратить в пар с помощью механизма, в общем случае показанного в виде элемента 22. Такой механизм можно реализовать, например, путем пропускания воды через туманообразующее сопло или распылительное сопло, электрический парогенератор, парогенератор, работающий на газе, или путем нагревания выше температуры газа в камере 12, с тем чтобы вызвать испарение подаваемой жидкой воды, при этом одним из примеров является барабанный реактор с погружным нагревателем. Согласно еще одному варианту реализации подаваемый  $\text{CO}_2$  24 можно направлять в указанные системы после барботирования через подаваемую горячую воду для повышения относительной влажности входящего газового потока, при этом одним из примеров является барабанный реактор, выполненный с возможностью "проточной" обработки или обработки в "разомкнутом контуре".

Относительная влажность является важным параметром как при традиционном отверждении бетона, так и при отверждении композиционного материала с помощью  $\text{CO}_2$ . В камере для традиционного отверждения существует влажная воздушная атмосфера, состоящая в основном из азота, кислорода и водяного пара. В таких системах относительную влажность чаще всего измеряют с помощью стандартной технологии на основе емкостного датчика. Однако камеры отверждения с помощью  $\text{CO}_2$  содержат газовую атмосферу, состоящую преимущественно из диоксида углерода, который несовместим с некоторыми типами таких датчиков. В описанных в настоящем документе системах отверждения композиционных материалов с помощью  $\text{CO}_2$  можно использовать сенсорные технологии, такие как методы с применением сухого и смоченного термометров, в которых используют психрометрические соотношения диоксида углерода и водяного пара, или приборы для измерения дипольной поляризации водяного пара, или гигрометры с охлажденным зеркалом, или емкостные датчики влажности.

В зависимости от типа и геометрических размеров отверждаемого продукта, конструкции камеры и эффективности укладки продукта в камере может потребоваться либо уменьшение, либо увеличение влажности, а также ее регулировка до установленного заданного значения. Заданные значения могут составлять от примерно 1% до примерно 99% относительной влажности. Способы отверждения композиционных материалов с помощью  $\text{CO}_2$  могут включать три разных способа регулирования влажности, которые можно объединить в одну систему. Один из способов увлажнения согласно одному из вариантов реализации системы отверждения с помощью  $\text{CO}_2$  показан на фиг. 9. Другой способ позволяет удалять влагу из системы с отверждением продуктов на основе композиционного материала с помощью  $\text{CO}_2$ . Простой способ снижения относительной влажности состоит в вытеснении влажного газа в указанной системе сухим газом, таким как диоксид углерода. Согласно еще одному варианту реализации можно уменьшить относительную влажность и, следовательно, удалить водяной пар из газа с помощью беспродувочного способа, который согласно одному из предпочтительных вариантов реализации представляет собой охлажденный теплообменник, в котором осуществляют удаление воды.

Фиг. 10 представляет собой схематическое изображение иллюстративной компоновки, включающей камеру отверждения с несколькими способами регулирования влажности, а также способностью регулировать и пополнять  $\text{CO}_2$  путем регулирования постоянного потока или давления, при этом указанная камера позволяет регулировать температуру согласно принципам настоящего изобретения. Как показано на указанной фигуре, компоновка 40 включает камеру 42 для отверждения с помощью диоксида углерода, тонкий трубчатый нагреватель 44, вентилятор или воздуходувку 46, охлаждающий змеевик 48, распылитель 50 воды, продувочный/выпускной клапан 52, стравливающий клапан 54, устройство 56 для слива конденсата, трубопровод 58 для отвода конденсата, конденсатор 60 с воздушным охлаждением, трубопровод 62 для охлажденного охлаждающего агента, демпфирующий клапан 64 для свежего воздуха, воздуходувку для притока свежего воздуха или вентилятор 66, вентиляционный трубопровод 68 для свежего воздуха/атмосферы, соленоид 70 для диоксида углерода с высоким расходом, источник 72 диоксида углерода, редуктор 74 давления, редуктор 76 низкого давления, контроллер 78 для измерения расхода, соленоид 80 для диоксида углерода с низким расходом, соленоид 82 для распыления воды и выпускное отверстие 84 для воды. Предложенная система является примером системы, в которой можно осуществлять управление в замкнутом контуре или управление с обратной связью и в которой установлены заданные значения рабочих параметров, таких как концентрация  $\text{CO}_2$ , влажность и температура, необходимые в определенные моменты времени в производственном цикле, при этом проводятся измерения для определения, является ли фактическое значение контролируемого параметра требуемым значением. При определении отклонения от требуемого значения предпринимают корректирующие действия, чтобы привести значение параметра в соответствие с требуемым значением. Такие системы управления могут быть дорогостоящими и сложными и могут быть полезными в отношении высокоценных продуктов или про-

дуктов, требующих очень точных технологических условий.

Регулирование температуры.

Согласно некоторым вариантам реализации температуру измеряют с применением датчика, такого как термопара или резистивный датчик температуры (RTD). Измеряемый сигнал направляют обратно в контроллер или компьютер, способный регулировать энергию в теплообменнике и тем самым корректировать температуру всей системы в течение некоторого времени. Воздуходувка представляет собой важный компонент системы нагревания, поскольку она может способствовать передаче тепловой энергии газу, который передает ее продуктам и самой камере, что является важной частью регулирования влажности образцов. Способ нагревания может быть электрическим или за счет сжигания газа. Нагреватели рубашки можно использовать для регулирования температуры CO<sub>2</sub>, проходящего через камеру в контакте с нагревательной рубашкой, при этом можно использовать любой подходящий источник тепла. Средства наружного нагревания могут включать, но не ограничиваются ими, электрическое нагревание, нагревание с помощью горячей воды или нагревание с помощью горячего масла. Для камер отверждения с помощью CO<sub>2</sub> до сих пор использовали системы с непрямым сжиганием газа и избегали применения горелок с прямым сжиганием газа, поскольку они будут втягивать воздух и продукты сгорания в систему, разбавляя тем самым CO<sub>2</sub> и делая регулирование концентрации CO<sub>2</sub> проблематичным. В некоторых более мелкомасштабных системах, таких как барабанные реакторы, используют электрические нагреватели рубашки для нагревания всей поверхности камеры, а не нагревательный элемент внутри камеры.

Регулирование расхода газа.

Другим контролируемым параметром является скорость газа через материал, подлежащий отверждению в системе. Скорость газа может сильно зависеть от переменных параметров технологического оборудования, в том числе, но не ограничиваясь ими, конструкции камеры, конструкции перегородки, размера вентилятора, скорости/мощности вентилятора, количества вентиляторов, градиента температуры внутри системы, конструкции стеллажа внутри системы и геометрических размеров образца внутри системы. Самый простой способ регулирования скорости газа внутри камеры основан на регулировании скорости воздуходувки (об/мин), обычно осуществляемом путем применения привода с частотным регулированием, позволяющего регулировать скорость двигателя воздуходувки. Воздуходувку можно использовать для циркуляции газа с требуемой скоростью в камере отверждения. Скорость газа в предложенной системе измеряют в системе с применением ряда различных методов, в том числе, но не ограничиваясь ими, с применением систем измерения на основе трубки Пито и лазерных доплеровских систем обнаружения. Измеряемый сигнал скорости газа можно отправить обратно в компьютерную систему или программируемый логический контроллер и использовать в качестве контролируемого параметра в профиле отверждения.

Настоящее изобретение не ограничено точным содержанием, включенным в настоящий документ. В пределах объема настоящего изобретения предусмотрены комбинации и/или модификации, очевидные обычному специалисту в данной области техники. Для иллюстрации определенных аспектов настоящего изобретения ниже описаны некоторые неограничивающие примеры.

### Примеры

Пример 1. Связь между продолжительностью pH карбонизации и прочностью при сжатии.

В первом способе подавления коррозии в описанных в настоящем документе карбонизированных композиционных материалах на основе низкокальциевого силикатного цемента и соответствующих конструкциях (получаемых в промышленных масштабах в виде Solidia Concrete™ компанией Solidia Technologies Inc.) конечный pH порового раствора, присутствующего в порах бетона, повышают с помощью способов, включающих оптимизацию продолжительности отверждения. Это является важным для замедления начала возникновения коррозии. Solidia Concrete™ можно приготовить с применением различных составов смеси в зависимости от прочности, долговечности и цели применения бетона. Расход такого цемента в комбинации с другими наполнителями, такими как летучая зола, шлак, VCAS, известняковый порошок, также называемыми цементирующим материалом, для одного кубического метра Solidia Concrete может составлять от 250 до 500 кг, предпочтительно от 350 до 450 кг. Для одного кубического метра Solidia Concrete™ расход песка составляет от 700 до 1000 кг, расход заполнителя с размером частиц 1/4" (примерно 0,64 см) составляет от 500 до 600 кг и расход заполнителя с размером частиц 3/8" (примерно 0,95 см) составляет от 400 до 550 кг. Наряду с перечисленными твердыми материалами использовали при различных уровнях дозирования промышленные водопонижающие добавки, воздухововлекающие добавки и добавки, замедляющие схватывание. Цементирующий материал содержал Solidia Cement™, представляющий собой низкокальциевый силикатный цемент, реакционноспособные наполнители, такие как летучая зола, шлак, стекловидный алюмосиликат кальция (VCAS) и обычный портландцемент (OPC), химически инертные наполнители, такие как мелкодисперсный известняковый порошок, тонкая кремнеземная пыль, стеклянный порошок. Водопонижающая добавка может находиться в форме жидкости и может быть введена в количестве от примерно 3 мл/кг до примерно 12 мл/кг расхода цементирующего материала, а воздухововлекающий агент может находиться в форме жидкости и может быть введен в количестве от примерно 1 мл/кг до примерно 7 мл/кг расхода цементирующего материала.

Агент, замедляющий схватывание, также может находиться в форме жидкости и может быть введен в количестве от примерно 3 до примерно 10 мл/кг, и добавка-ингибитор коррозии также может находиться в жидкой форме и может быть введена на уровне дозирования от примерно 10 мл/кг до примерно 30 мл/кг расхода цемента.

Для примера 1 фактическое количество всех ингредиентов, применяемых для 4 разных типов смесей Solidia Concrete™, приведено в табл. 1. Смесь Ex-1-Mix-2 представляла собой контрольную смесь Solidia Concrete™ и смесь Ex-1-Mix-1 представляла собой тройную смесь, в которой Solidia Cement™ был заменен на 20% OPC и 6% VCAS по массе. Смесей Ex-1-Mix-3 и Ex-1-Mix-4 представляли собой бетоны с более высоким общим содержанием цементирующего материала, равным 450 кг/м<sup>3</sup>, при этом 10% цемента было заменено мелкодисперсным известняковым порошком и OPC соответственно. Хотя согласно некоторым вариантам реализации замена цемента на любые из перечисленных реакционноспособных или химически инертных наполнителей может достигать 50%. Для получения смесей Solidia Concrete™ использовали следующую стандартную процедуру смешивания:

- a) высыпали в миксер весь песок и перемешивали его в течение 30 с;
- b) наливали в работающий миксер 10% воды для смешивания;
- c) добавляли всю воздухововлекающую добавку и перемешивали содержимое в течение 1 мин;
- d) добавляли в смеситель 50% крупных заполнителей;
- e) добавляли в миксер все цементирующие материалы, в том числе Solidia Cement;
- f) добавляли в миксер оставшиеся 50% крупных заполнителей;
- g) добавляли 50% воды для смешивания с последующим введением водопонижающей добавки и перемешивали содержимое в течение 30 с с получением частично влажной бетонной смеси;
- h) добавляли в частично влажную бетонную смесь замедлитель схватывания и включали миксер на 30 с;
- i) добавляли во влажную бетонную смесь оставшуюся воду, основываясь на визуальном наблюдении за смесью; если смесь была слишком влажная, оставшуюся воду не добавляли;
- j) перемешивали влажную бетонную смесь в миксере в течение 3 мин;
- k) оставляли влажную бетонную смесь в миксере на 1 мин;
- l) перемешивали влажную бетонную смесь в течение еще 1 мин.

**Водопонижающие агенты.** В бетонной промышленности используют водопонижающие агенты и суперводопонижающие агенты, такие как поликарбоксилаты, лигносульфонаты, органические водопонижающие агенты, для улучшения среди прочего удобоукладываемости и текучести смеси с улучшенными конечными свойствами отверждения при применении более низких количеств воды. Иллюстративные водопонижающие агенты включают MasterGlenium 1466, MasterGlenium 3030, MasterGlenium 3400, MasterGlenium 7500, MasterGlenium 7511, MasterGlenium 7700, MasterGlenium 7710, MasterGlenium 7920, MasterGlenium 7925 (BASF Chemicals); Eucon 1037, Eucon 37, Eucon 537, Eucon SP, Eucon SPI, Plastol 5000, Plastol 5700, Plastol 6200EXT, Plastol 6400, Plastol 6425, Plastol SPC, Plastol Ultra 109, Plastol Ultra 209, Eucon X-15, Eucon X-20, Eucon MR, Eucon MRX, Plastol 341, Plastol 341 S, Plastol 6420 (Euclid Chemicals); и Sikament SPMN, Sikament-475, Sikament 610, Sikament 686, Sika Viscocrete 1000, Sika Viscocrete 2100, Sika Viscocrete 2110, Sika Viscocrete 4100 и Sika Viscocrete 6100 (Sika Corporation).

**Воздухововлекающие агенты.** В бетонной промышленности используют воздухововлекающие агенты, такие как виниловая смола, смолы на древесной основе, алкиларилсульфонаты, для улучшения рабочих характеристик и долговечности, например, но не ограничиваясь ими, сопротивляемости к разрушению под действием циклов замораживание-оттаивание и т.д. Иллюстративные воздухововлекающие агенты включают Eucon AEA-92S, Eucon AEA-92, Eucon Air 30, Eucon Air 40, Eucon Air MAC6, Eucon Air MAC12, Eucon Air Mix 200, Eucon Air Mix 250, Eucon Air Mix (Euclid Chemicals); MasterAir AE 200, MasterAir AE 400, MasterAir AE90, MasterAir VR 10 (BASF Master Builders); и Sika AEA-14, Sika Air 260, Sika Air 360, Sika Air, Sika Multi Air 25 (Sika Corporation).

**Замедлители схватывания.** В бетонной промышленности используют агенты на основе сахарозы, глюкозы или глюконата натрия. Иллюстративные замедлители схватывания включают MasterSet R100, MasterSet R 122, MasterSet R 300, MasterSet R 961 (BASF Master Builders); Eucon HC, Eucon LR, Eucon NR, Eucon Retarder 75, Eucon Retarder 100 (Euclid Chemicals); и Plastiment, Plastiment ES и Plastiment XR (Sika Corporation).

Таблица 1

Составы смеси для примера 1 (в кг)

	Ex-1-Mix-1	Ex-1-Mix-2	Ex-1-Mix-3	Ex-1-Mix-4
Solidia Cement™	11,49	15,53	15,51	15,51
VCAS	0,93	0	0	0
OPC (тип I/II)	3,10	0	0	1,72
Мелкодисперсный известняковый порошок	0	0	1,72	0
Строительный песок	34,07	34,07	33,56	33,56
Заполнители с размером частиц ¼ дюйма	21,76	21,76	21,64	21,64

Заполнители с размером частиц 3/8 дюйма	18,11	18,11	18,02	18,02
Общее содержание твердых веществ	89,46	89,47	90,45	90,45
Водопонижающий агент	0,114	0,114	,126	,126
Воздухововлекающий агент	0,021	0,021	0,078	0,078
Замедлитель схватывания	0,064	0,064	,120	,120
Тетрагидрат нитрата кальция, г	0,310	0,310	0	0
Водопроводная вода	5,110	5,11	4,30	4,30
Общее содержание жидкостей	5,62	5,62	4,625	4,625

Были отлиты бетонные цилиндрические образцы (18) с применением Solidia Concrete™, который перемешивали в бетоносмесителе с вертикальной чашей, следуя стандартной процедуре смешивания в соответствии с составами смеси, описанными ранее. Цилиндрические бетонные образцы (диаметром 4"×высотой 8") (примерно 10×20 см) помещали на 4 ч в климатическую камеру с пресс-формой при температуре 70°C и относительной влажности 50%. Образцы извлекали из пресс-формы и помещали в камеру отверждения с помощью CO<sub>2</sub> при концентрации CO<sub>2</sub> более 95% при атмосферном давлении и 70°C для отверждения посредством карбонизации в течение 20 ч в день 1. Шесть из образцов, выполненных из партий бетона, удаляли после 20 ч карбонизации в камере карбонизации, шесть дополнительных образцов удаляли после 44 ч и шесть образцов удаляли после 65 ч карбонизации. Оценивали pH Solidia Concrete™, отвержденного с помощью CO<sub>2</sub> в течение 20, 44 и 65 ч, и прочность при сжатии, а также проводили визуальный осмотр с помощью тестов на основе индикатора фенолфталеин. Прочность при сжатии бетона измеряли согласно ASTM C39 после отверждения образцов в течение определенного времени в камере карбонизации.

Процедура измерения pH невыдержанного неотвержденного бетона была следующей.

1. Сначала получали растворную часть бетона путем просеивания посредством вибрирования репрезентативного образца через сито следующего размера, меньшего, чем номинальный размер самой мелкой частицы крупного заполнителя. В случае применяемых партий было достаточно сита № 4.

2. Заполняли пробирку, достаточно небольшую, чтобы детектор pH не провалился в пробирку, строительной растворной смесью до уровня, при котором детектор может проникнуть в пробирку.

3. Добавляли деионизированную воду до уровня примерно на сантиметр выше уровня строительной растворной смеси и тщательно перемешивали. При опускании уровня ниже сантиметра над уровнем строительной растворной смеси в пробирку доливали деионизированную воду или строительную растворную смесь.

4. Оставляли образец отстаиваться 1 мин и проводили измерение pH. Альтернативно детектор можно сразу поместить в пробирку, но необходимо подождать какое-то время, чтобы показания стабилизировались.

Процедура измерения pH Solidia Concrete™ после карбонизации в камере отверждения с помощью CO<sub>2</sub> была следующей.

1. Брали остатки цилиндра от испытания на сжатие и собирали обломки. Если собранные обломки были только из определенной части цилиндра, разбивали цилиндр кувалдой до тех пор, пока не было собрано достаточное количество обломков для проведения испытаний и репрезентативности.

2. Для получения пробы просеивали указанные обломки через сито № 30. Проба содержала цементирующий порошок, кремнистый материал и фрагменты крупного заполнителя.

3. Заполняли пробирку, достаточно небольшую, чтобы детектор pH не провалился в пробирку, полученной пробой до уровня, при котором детектор может проникнуть в пробирку.

4. Добавляли деионизированную воду до уровня примерно на сантиметр выше уровня пробы и тщательно перемешивали. Если уровень опускался ниже сантиметра над уровнем образца, в пробирку доливали деионизированную воду.

5. Оставляли пробу отстаиваться 1 мин и проводили измерение pH. Альтернативно детектор можно сразу поместить в пробирку, но необходимо подождать какое-то время, чтобы показания стабилизировались.

pH и значения прочности при сжатии смесей 1-4 оценивали как функцию времени карбонизации, при этом были получены следующие данные.

	Значения pH через				Прочность при сжатии через (psi)		
	20 ч	44 ч	65 ч		20 ч	44 ч	65 ч
Ex-1-Mix-1	11,85	11,1	11,1	Ex-1-Mix-1	5000 (примерно 34470 кПа)	6800 (примерно 46880 кПа)	8800 (примерно 60670 кПа)
Ex-1-Mix-2	11,85	9,7	9,4	Ex-1-Mix-2	3300 (примерно 22750 кПа)	7400 (примерно 51020 кПа)	9200 (примерно 63430 кПа)
Ex-1-Mix-3	11,55	11	9,65	Ex-1-Mix-3	2000 (примерно 13790 кПа)	8500 (примерно 58610 кПа)	10500 (примерно 72390 кПа)
Ex-1-Mix-4	12,3	12,1	12	Ex-1-Mix-4	1000 (примерно 68950 кПа)	3000 (примерно 20680 кПа)	4800 (примерно 33090 кПа)

На фиг. 12-15 показаны две зависимости для CSC бетона: первая зависимость между продолжительностью карбонизации и pH (сплошная линия) и вторая зависимость между продолжительностью карбонизации и прочностью при сжатии (пунктирная линия). Каждая из трех экспериментальных точек из приведенной выше таблицы представлена на кривых pH и прочности при сжатии на каждой фигуре. Две приведенные кривые показывают, что pH Solidia Concrete можно регулировать путем изменения продолжительности отверждения. Указанную продолжительность также можно регулировать путем изменения условий отверждения в камере карбонизации. Кроме того, в качестве определяющих параметров также можно использовать изменения составов смеси, таких как тип и количество цементирующих материалов. Взаимосвязь между указанными кривыми обеспечивает основу для определения требуемых условий для достижения бетоном достаточной прочности, а также коррозионной стойкости (т.е. требуемого pH модифицированного порового раствора). Еще одним фактором является толщина в поперечном сечении отверждаемого тела. Более толстые элементы требуют больше времени для отверждения для достижения центра поперечного сечения и обеспечения подходящей прочности. С учетом множества действующих факторов достижение всех требуемых целей в конечном карбонизированном материале представляет собой сложную задачу.

Например, на фиг. 12 (пример 1, смесь 1) показано, что, если целью является поддержание pH на уровне 11,5 или выше, продолжительность отверждения должна быть порядка от 20 до немного более 30 ч. Отверждение в течение такого промежутка времени приводит к прочности при сжатии приблизительно от 5000 psi (примерно 34470 кПа) до 6000 psi (примерно 41370 кПа).

На фиг. 13 (пример 1, смесь 2) показано, что при необходимости поддержания pH на уровне 11,5 или выше продолжительность отверждения такой смеси должна быть ограничена приблизительно 20-25 ч. Отверждение в течение такого промежутка времени приводит к прочности при сжатии порядка от 4000 psi (примерно 27580 кПа) до 5000 psi (примерно 34470 кПа).

В примере, показанном на фиг. 14 (пример 1, смесь 3), pH 11,5 или выше появляется только вначале при времени отверждения приблизительно 20 ч. Затем pH снижается до значения ниже 11,5 с последующим отверждением. Прочность при сжатии, достигаемая при отверждении такой смеси в течение приблизительно 20 ч, составляет немного более 2000 psi (примерно 13790 кПа).

Как можно видеть на фиг. 15, указанная смесь имела значение pH выше 11,5 в течение всего периода отверждения (от 20 до 65 ч). Однако прочность при сжатии по меньшей мере 3500 psi (примерно 24130 кПа) не была достигнута до времени отверждения (примерно 50 ч). При отверждении в течение приблизительно от 50+ до 65 ч pH сохранялся на уровне выше 11,5 (даже выше 12,0), при этом была достигнута прочность при сжатии проксимально от 3500 psi (примерно 24130 кПа) до 5000 psi (примерно 34470 кПа).

Пример 2. Снижение пористости, сорбционной способности и проницаемости.

Согласно второму способу подавления коррозии в простом CSC бетоне, армированном углеродистой сталью, улучшенная водостойкость бетона позволяет замедлить возникновение коррозии.

Solidia Concrete™ можно приготовить с применением различных составов смеси в зависимости от прочности, долговечности и цели применения бетона. Расход такого цемента в комбинации с другими наполнителями, такими как летучая зола, шлак, VCAS, известняковый порошок, также называемыми цементирующим материалом, для одного кубического метра Solidia Concrete™ может составлять от 250 до 500 кг, предпочтительно от 350 до 450 кг. Для одного кубического метра Solidia Concrete™ расход песка составляет от 700 до 1000 кг, расход заполнителя с размером частиц 1/4" (примерно 0,64 см) составляет от 500 до 600 кг и расход заполнителя с размером частиц 3/8" (примерно 0,95 см) составляет от 400 до 550 кг. Наряду с перечисленными твердыми материалами использовали при различных уровнях дозирования промышленную водопонижающую добавку, воздухоовлекающую добавку и добавку, замедляющую схватывание. Цементирующий материал содержал Solidia Cement™, представляющий собой CSC цемент, реакционноспособные наполнители, такие как летучая зола, шлак, стекловидный алюмосиликат кальция (VCAS) и обычный портландцемент (ОПЦ), химически инертные наполнители, такие как мелкодисперсный известняковый порошок, тонкая кремнеземная пыль, стеклянный порошок. Водопо-

нижающий агент может составлять от 3 до 12 мл/кг расхода цементирующего материала, воздухововлекающий агент может составлять от 1 до 7 мл/кг расхода цементирующего материала. Агент, замедляющий схватывание, может составлять от 3 до 10 мл/кг, и ингибитор коррозии можно добавлять при уровне дозирования от 10 до 30 мл/кг расхода цемента.

Для примера 2 фактическое количество всех ингредиентов, применяемых для 3 разных типов бетонных смесей, показано в табл. 2. Смесь Ex-2-Mix-1 представляла собой контрольную OPC смесь и смесь Ex-2-Mix-2 представляла собой контрольную смесь Solidia Concrete™ без наполнителя. Смесь Ex-2-Mix-3 представляла собой модифицированный Solidia Concrete™, в котором Solidia Cement™ был заменен на 6% VCAS по массе. Хотя замена цемента на VCAS или другие составы различных материалов, как реакционноспособных, так и химически инертных наполнителей, может составлять от 3 до 8%.

Бетон на основе низкокальциевого силикатного цемента (низко-CSC) получали с применением цемента на основе низкокальциевого силиката в бетоносмесителе с вертикальной чашей, следуя стандартной процедуре смешивания в соответствии с составами смеси, приведенными выше. Цилиндрические бетонные образцы (4×8") (примерно 10×20 см) помещали на 4 ч в климатическую камеру с пресс-формой при температуре 70°C и относительной влажности 50%. Образцы извлекали из пресс-формы и помещали в камеру отверждения с помощью CO<sub>2</sub> при концентрации CO<sub>2</sub> более 95% при атмосферном давлении и 70°C для отверждения посредством карбонизации в течение 20 ч в день 1. Одну треть образцов, выполненных из партий бетона, удаляли после 20 ч карбонизации в камере карбонизации, следующую треть образцов удаляли после 44 ч и оставшиеся образцы - после 65 ч карбонизации. Проводили измерение pH прореагировавшего бетона в течение 20 ч, прочности при сжатии и визуальный осмотр с помощью тестов на основе индикатора фенолфталеин. В такой процедуре 1 г раствора фенолфталеина смешивали с 70 мл этилового спирта и затем разбавляли до 100 мл, добавляя деионизированную воду. Указанный раствор, называемый индикатором фенолфталеин, распыляли на свежерезанную, вымытую и высушенную на воздухе поверхность бетона. Розовый цвет указывал на частично карбонизированный или некарбонизированный участок. Полностью карбонизированный участок не имел розового цвета. Визуальный осмотр включал проверку любых сыпучих материалов, падающих с бетонной поверхности, что указывает на более слабую или плохо прореагировавшую поверхность.

Таблица 2

Составы смеси для примера 2 (в кг)

Ингредиенты	Ex-2-Mix-1	Ex-2-Mix-2	Ex-2-Mix-3
Solidia Cement™	0	13,97	13,06
VCAS	0	0	0,83
OPC (тип I/II)	14,27	0	0
Строительный песок	29,87	30,64	30,48
Заполнитель с размером частиц ¼ дюйма	19,22	19,58	19,48
Заполнитель с размером частиц 3/8 дюйма	16,01	16,29	16,21
<b>Общее содержание твердых компонентов</b>	<b>79,37</b>	<b>80,48</b>	<b>80,06</b>
Водопродная вода	5,37	4,35	4,74
Glenium7500	0,074	0,073	0,102
MBAE 90	0	0,063	0,063
Sika Plastiment	0	0,097	0,097
<b>Общее содержание жидких компонентов</b>	<b>5,444</b>	<b>4,583</b>	<b>5,002</b>
<b>Общее содержание твердых и жидких компонентов</b>	<b>84,814</b>	<b>85,063</b>	<b>85,062</b>

Для улучшения водостойкости использовали наполнители, которые могли представлять собой легкую золу класса C или F, измельченный гранулированный доменный шлак (GGBFS), мелкодисперсный стеклянный порошок, VCAS, тонкую кремнеземную пыль, известняковый порошок и их комбинацию. Оценивали добавление в CSC бетон одного компонента, такого как VCAS, летучая зола класса C, тонкая кремнеземная пыль, GGBFS. В табл. 2 показана одна из таких смесей с VCAS (Ex-2-Mix-3). Проникновение воды, оптимизированное для CSC бетона за счет добавления VCAS, показано на фиг. 16-18, поскольку воздухопроницаемость, сорбционная способность и пористость уменьшились по сравнению с CSC бетоном (Ex-2-Mix-2). На фиг. 16-18 также показаны значения воздухопроницаемости, сорбционной способности и пористости для смеси Ex-2-Mix-1, представляющей собой эталонный образец OPC бетона. Перемещение воды, имеющее важное значение для улучшения долговечности бетонной конструкции, можно модифицировать в Solidia Concrete путем добавления различных видов наполнителей (как реак-

ционноспособных, так и химически инертных). Наполнители обычно заполняют небольшие поры между частицами цемента и улучшают общую упаковку твердых частиц в бетонной смеси. Это приводит к более низкой пористости и проницаемости, а также к более высокой извилистости. Такие свойства необходимы для уменьшения проникновения влаги или химических веществ, таких как соли, которые влияют на коррозию стали.

Пример 3. Способ получения CSC бетона с высоким pH путем добавления различных химических реагентов после отверждения.

В третьем способе разработан CSC бетон с высоким pH путем увеличения pH бетона на основе низко-CSC с низким pH после карбонизации.

Solidia Concrete™ можно приготовить с применением различных составов смеси в зависимости от прочности, долговечности и цели применения бетона. Расход цементирующих материалов для Solidia Concrete™ может составлять от 250 до 500 кг/м<sup>3</sup>, предпочтительно от 350 до 450 кг/м<sup>3</sup>, расход песка - от 700 до 1000 кг/м<sup>3</sup>, расход заполнителя с размером частиц 1/4" (примерно 0,64 см) - от 500 до 600 кг/м<sup>3</sup> и расход заполнителя с размером частиц 3/8" (примерно 0,95 см) - от 400 до 550 кг/м<sup>3</sup>. Наряду с перечисленными твердыми материалами использовали при различных уровнях дозирования промышленные водопонижающие агенты, воздухововлекающие агенты и агенты, замедляющие схватывание. Цементирующий материал содержал Solidia Cement™, представляющий собой карбонизируемый цемент на основе низкокальциевого силиката, реакционноспособные наполнители, такие как летучая зола, шлак, стекловидный алюмосиликат кальция (VCAS) и обычный портландцемент (ОПС), химически инертные наполнители, такие как мелкодисперсный известняковый порошок, тонкая кремнеземная пыль, стеклянный порошок. Водопонижающий агент может составлять от 3 до 12 мл/кг расхода цементирующего материала, воздухововлекающий агент может составлять от 1 до 7 мл/кг расхода цементирующего материала. Агент, замедляющий схватывание, может составлять от 3 до 10 мл/кг, и ингибитор коррозии можно добавлять при уровне дозирования от 10 до 30 мл/кг расхода цемента.

Для Примера 3 фактическое количество всех ингредиентов, применяемых для 4 разных типов смесей Solidia Concrete, приведено в табл. 1.

18 Бетонных цилиндрических образцов на основе низко-CSC были изготовлены с применением CSC цемента в бетоносмесителе с вертикальной чашей, следуя стандартной процедуре смешивания в соответствии с составами смеси, приведенными в табл. 1. Цилиндрические бетонные образцы (диаметром 4"×высотой 8") (примерно 10×20 см) помещали на 4 ч в климатическую камеру с пресс-формой при температуре 70°C и относительной влажности 50%. Образцы извлекали из пресс-формы и помещали в автоклав при атмосферном давлении, температуре 70°C и относительной влажности 50% для отверждения посредством карбонизации в течение 65 ч.

Бетонные цилиндрические образцы на основе низко-CSC замачивали в насыщенной известковой воде в течение 2 недель для увеличения pH порового раствора, содержащегося в порах. На фиг. 19 показан pH 4 типов образцов CSC бетона до и после замачивания в насыщенной известковой воде в течение двух недель. Можно ясно видеть, что значение pH прореагировавшего CSC бетона увеличилось независимо от его исходного pH или состава, но оно все же намного меньше по сравнению с pH обычного ОПС бетона. Возникновение коррозии, которую измеряют в указанных бетонах в единицах потенциала полуэлементов, было замедлено на примерно 2 недели по сравнению с контрольным бетоном на основе низко-CSC без какой-либо обработки.

Смесь Ex-1-Mix-2 применяли для получения образцов ASTM G109 с арматурой из простой углеродистой стали для оценки рабочих характеристик после последующей обработки посредством карбонизации с применением щелочного раствора для увеличения pH порового раствора.

В образцах ASTM G109 верхний слой призматического образца состоял из одного арматурного стержня с бетонным покрытием толщиной 0,75 дюйма (19 мм) и нижний слой состоял из двух стержней. Два слоя арматуры были электрически соединены с помощью резистора на 100 Ом. Призматические образцы заливали 3% (по массе) раствором хлорида натрия в течение 4 дней и выдерживали в сухом состоянии в течение 3 дней. Такие циклы продолжали до тех пор, пока между верхним и нижним арматурными стержнями не было измерено заранее определенное количество заряда. Осуществляли мониторинг значений коррозионного тока макроэлементов и потенциала полуэлементов (НСП) (по сравнению с медно-сульфатным электродом (CSE)) стержней.

Для оценки обработки после карбонизации использовали 1M раствор KOH, при этом образец ASTM G109 вымачивали в этом растворе в течение 3 недель. В испытание также был включен контрольный образец, который не подвергался обработке после карбонизации путем замачивания в 1M растворе KOH. Оба образца подвергали воздействию, как указано выше. На фиг. 20 показаны иллюстративные значения потенциала полуэлементов для образцов ASTM G109, обработанных и не обработанных 1M KOH перед заливкой раствором соли и после заливки раствором соли. Возникновение коррозии в таких бетонах было замедлено на примерно 2 недели по сравнению с контрольным CSC бетоном без какой-либо обработки.

Пример 4. Способ получения бетона на основе низкокальциевого силикатного цемента с высоким

pH путем добавления различных химических реагентов (перед отверждением в камере отверждения с помощью CO<sub>2</sub>).

В четвертом способе pH порового раствора отвержденного Solidia Concrete™ увеличивали путем добавления в бетонную смесь на основе низко-CSC добавок, придающих высокий pH, во время процесса перемешивания. Примерами добавок, придающих высокий pH, являются тетрагидрат нитрата кальция, нитрит кальция, NaOH, бикарбонат натрия, OPC, силикат натрия, спекшийся CaO, спекшийся MgO, повторно используемый материал высокощелочного бетона (CRM), шлаковый заполнитель и их комбинации. В табл. 3 приведены два таких типа смесей (Ех-4-Mix-2 и Ех-4-Mix-3) вместе с составами смесей, применяемыми для получения цилиндрических образцов и образцов ASTM G109. Смесь Ех-4-Mix-1 представляла собой пример контрольной смеси Solidia Concrete™ с общим содержанием цементирующего материала 416 кг на кубический метр бетона, содержанием песка 913 кг, содержанием заполнителя с размером частиц 1/4" (примерно 0,64 см) 583 кг и содержанием заполнителя с размером частиц 3/8" (примерно 0,95 см) 485 кг на кубический метр бетона. Смесь Ех-4-Mix-2 представляла собой состав смеси, в котором 10% CSC цемента было заменено на OPC в качестве замены цемента при общем содержании цементирующего материала 450 кг на кубический метр бетона. Смесь Ех-4-Mix-3 представляла собой модифицированный Solidia Concrete™, в котором Solidia Cement™ был заменен на 6% VCAS и 20% OPC по массе, при этом к указанной смеси был добавлен тетрагидрат нитрата кальция в количестве 30 мл/кг расхода цемента по массе. Однако в пределах объема настоящего изобретения замена цемента на VCAS может составлять от 1 до 10% и от 5 до 25% при замене на OPC или другие составы различных материалов, как реакционноспособных, так и химически инертных наполнителей.

Для каждой смеси были получены шесть цилиндрических бетонных образцов (4×8") (примерно 10×20 см), 3 образца ASTM G109 (4,5×6×11") (примерно 11,4×15×28 см) с встроенной простой углеродистой сталью и 3 образца для испытания на замерзание и оттаивание (3×4×16") (примерно 8×10×41 см). Указанные образцы помещали на 4 ч в климатическую камеру с пресс-формой при 70°C и относительной влажности 50%. Образцы извлекали из пресс-формы и помещали в камеру для отверждения с помощью CO<sub>2</sub> при атмосферном давлении и концентрации CO<sub>2</sub> более 95% при 70°C и относительной влажности 50% для отверждения посредством карбонизации в течение 65 ч. Четыре образца из цилиндрических образцов, выполненных из партий бетона, удаляли после 65 ч карбонизации в камере карбонизации. Указанные цилиндрические образцы подвергали испытанию на сжатие, измерению pH и визуальному осмотру путем разрезания 1 цилиндра на две части и распыления индикатора фенолфталеин для оценки pH после каждого периода отверждения. pH смесей Ех-4-Mix-1, Ех-4-Mix-2 и Ех-4-Mix-3 составлял 9,50, 10,60 и 10,65 соответственно.

Таблица 3

Составы смеси (в кг) для примера 4

Ингредиенты	Ех-4-Mix-1	Ех-4-Mix-2	Ех-4-Mix-3
Solidia Cement™	14,71	15,51	11,49
VCAS	0	0	0,93
OPC (тип I/II)	0	1,72	3,10
Строительный песок	32,27	32,11	34,07
Заполнитель с размером частиц 1/4 дюйма	20,61	21,64	21,76
Заполнитель с размером частиц 3/8 дюйма	17,16	18,02	18,11
<b>Общее содержание твердых компонентов</b>	<b>84,75</b>	<b>89,00</b>	<b>89,46</b>
Водопроводная вода	5,50	5,75	5,11
Glenium7500	0,108	0,126	0,114
MBAE 90	0,066	0,078	0,021
Sika Plastiment	0,103	0,120	0,064
Тетрагидрат нитрата кальция	0	0	0,310
<b>Общее содержание жидких компонентов</b>	<b>5,777</b>	<b>6,074</b>	<b>5,619</b>
<b>Общее содержание твердых и жидких веществ</b>	<b>90,527</b>	<b>95,074</b>	<b>95,079</b>

Прочность при сжатии бетона измеряли согласно ASTM C39 после отверждения образцов в течение определенного времени в камере карбонизации. Прочность смесей Ех-4-Mix-1, Ех-4-Mix-2 и Ех-4-Mix-3 составляла 8620 psi (примерно 59430 кПа), 7020 psi (примерно 48400 кПа) и 6533 psi (примерно 45040 кПа) соответственно.

Для каждого испытания на коррозию использовали три образца ASTM G109. Измеренные значения НСР образцов, применяемых для коррозионных испытаний, составляли более  $-350$  мВ как для верхнего, так и для нижнего арматурного стержня, что указывало на гораздо более высокий уровень коррозионной активности в арматуре из простой углеродистой стали.

На фиг. 21 показаны значения НСР для образцов, подвергшихся воздействию пресной воды, тогда как на фиг. 22 показаны значения НСР для образцов, подвергшихся воздействию соленой воды. Как можно видеть на фиг. 20, обе CSC бетонные смеси с высоким рН имели значения НСР более отрицательные чем  $-350$  мВ, что указывает на возможность отсутствия коррозии даже после 145 дней общей продолжительности воздействия пресной воды. На фиг. 20 можно видеть, что CSC бетон с низким рН имел значения НСР менее отрицательные чем  $-500$  мВ с первой недели воздействия, что указывает на имитацию коррозии.

Аналогичным образом, как можно видеть на фиг. 22, CSC бетон с высоким рН (Ex-5-Mix-3) имел значения НСР более отрицательные чем  $-350$  мВ, что указывает на отсутствие коррозии даже после 63 дней общей продолжительности воздействия солевого водного раствора при циклах увлажнения/высушивания, тогда как смесь 2 с высоким рН была качественной только 21 день. Это указывает на то, что исследуемый в настоящей заявке CSC бетон с высоким рН имел хорошие рабочие характеристики как в пресной, так и в соленой воде до 145 и 60 дней соответственно.

Пример 4А. Долговечность при замораживании и оттаивании бетона на основе низко-CSC с низким рН и бетона на основе низко-CSC с высоким рН.

Долговечность в цикле замораживание-оттаивание (FT) бетона на основе низко-CSC (низкий рН) и модифицированного CSC бетона (высокий рН) оценивали согласно процедуре ASTM C666 для образцов, полученных с применением состава смеси, указанного в табл. 3. На фиг. 23 показано среднее значение относительного динамического модуля упругости для CSC бетона после воздействия 300 циклов FT. Такое испытание проводили для оценки пригодности бетонных смесей на основе низко-CSC с низким рН и бетонных смесей на основе низко-CSC с высоким рН (более высокими значениями рН) для холодных погодных условий в дополнение к испытаниям на коррозионную стойкость встроенной арматуры из простой углеродистой стали.

Как можно видеть на фиг. 22, бетонные смеси на основе низко-CSC с низким рН и бетонные смеси на основе низко-CSC с высоким рН успешно выдержали 300 циклов FT, поскольку значения RDME (относительного динамического модуля упругости) всех исследуемых CSC бетонов составляли более 90%. Это намного лучше минимального значения (60%), рекомендованного ASTM C666. Это указывает на то, что модификации, внесенные в бетон на основе низко-CSC с высоким рН для усиления коррозионной стойкости, не повлияли негативно на долговечность при замораживании и оттаивании.

При визуальном осмотре образцов бетона  $3 \times 4 \times 16$ " (примерно  $8 \times 10 \times 41$  см), выполненных из разных типов CSC бетона и подвергнутых 150 и 300 циклам замораживания и оттаивания, после 300 циклов FT не наблюдалось коррозионного отслаивания в случае модифицированного CSC бетона. Таким образом, можно сделать вывод, что низко-CSC бетон с высоким рН имеет превосходные рабочие характеристики при испытании на замораживание и оттаивание по сравнению с CSC бетоном с низким рН, который также соответствует спецификациям ASTM C666, но демонстрирует некоторое отслаивание бетона от поверхности.

Пример 5. Повышение рН бетона на основе низко-CSC путем снижения концентрации углекислого газа в камере отверждения с помощью  $\text{CO}_2$ .

В пятом предложенном способе рН прореагировавшего бетона можно поддерживать на более высоких уровнях путем поддержания концентрации диоксида углерода в камере отверждения с помощью  $\text{CO}_2$  в диапазоне от 10 до 95%.

В примере 5 смесь Ex-5-Mix-1 представляла собой контрольную смесь Solidia Concrete™ без наполнителя, смесь Ex-5-Mix-2 содержала 20% OPC в качестве замены цемента при общем содержании цементирующего материала 415 кг на кубический метр бетона. Хотя замена цемента на OPC и/или другие составы различных материалов, как реакционноспособных, так и химически инертных наполнителей, может составлять от 1 до 30%. В данном примере отверждение бетона в камере карбонизации проводили при концентрации  $\text{CO}_2$  60% в течение 20 и 40 ч после начального предварительного кондиционирования в климатической камере при температуре  $60^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха и при относительной влажности 60%. Согласно некоторым вариантам реализации расход водопоглощающего агента может составлять от 3 до 12 мл/кг расхода цементирующего материала, расход воздухововлекающего агента может составлять от 1 до 7 мл/кг расхода цементирующего материала. Расход замедлителя схватывания может составлять от 3 до 10 мл/кг расхода цементирующего материала.

Для примера 5 фактическое количество всех применяемых ингредиентов показано в табл. 4. В данном примере для отверждения посредством карбонизации Solidia Concrete™ использовали два различных уровня концентрации  $\text{CO}_2$  (60 и 80%), хотя такая концентрация может составлять от 45 до 100%.

Низко-CSC бетон получали с применением низкокальциевого силикатного цемента в бетоносмесителе с вертикальной чашей, следуя стандартной процедуре смешивания в соответствии с составами сме-

си. Цилиндрические бетонные образцы (4×8") (примерно 10×20 см) помещали в климатическую камеру с пресс-формой на 3 ч при температуре 60°C и относительной влажности 60%. Образцы извлекали из пресс-формы и помещали в автоклав для отверждения посредством карбонизации в течение 65 ч при атмосферном давлении, температуре 60°C и относительной влажности 60% при концентрации CO<sub>2</sub> 80%. После 65 ч карбонизации шесть цилиндрических образцов из обеих партий бетона в камере для карбонизации удаляли для испытания на прочность при сжатии, измерения pH и визуального осмотра.

Таблица 4

Составы бетонной смеси для примера 5 (в кг)

Ингредиенты	Ex-5-Mix-1	Ex-5-Mix-2
Solidia Cement™	15,53	12,42
ОПС (тип I/II)	0	3,10
Строительный песок	34,07	34,07
Заполнитель с размером частиц ¼ дюйма	21,76	21,76
Заполнитель с размером частиц 3/8 дюйма	18,11	18,11
<b>Общее содержание твердых компонентов</b>	89,47	89,46
Водопроводная вода	5,42	5,42
Glenium 7500	0,114	0,114
MBAE 90	0,042	,042
Sika Plastiment	0,064	,064
<b>Общее содержание жидких компонентов</b>	5,640	5,640
<b>Общее содержание твердых и жидких веществ</b>	95,1	95,1

Прочность при сжатии бетона измеряли согласно ASTM C39 после того, как образцы были отверждены в течение 65 ч при температуре 60°C и относительной влажности 60% при более низкой концентрации CO<sub>2</sub> в камере карбонизации. Как обсуждалось ранее, был измерен pH прореагировавшего CSC бетона. Значения прочности при сжатии и pH показаны на фиг. 24 для двух смесей Solidia Concrete™, отвержденных в течение 65 ч при двух разных уровнях концентрации CO<sub>2</sub> (60 и 80%). На фиг. 24 ясно видно, что смесь Ex-5-Mix-1 достигала более высокой прочности при сжатии при концентрации CO<sub>2</sub> 60% по сравнению с концентрацией CO<sub>2</sub> 80%. Однако в случае смеси Ex-5-Mix-2 более высокая прочность при сжатии была обеспечена при уровне концентрации CO<sub>2</sub> 80%. Таким образом, как можно видеть, добавление ОПС в состав смеси влияло на нарастание прочности при заданной концентрации CO<sub>2</sub>. Как можно видеть на фиг. 24, измеренный pH порового раствора для таких бетонов имел значения примерно 11,30 или более, при которых обычная углеродистая сталь будет оставаться в пассивном состоянии (что означает отсутствие коррозионной активности). На фиг. 25 показаны условия отверждения смесей 1-2 согласно примеру 5.

Изобретение, представленное заявителем, описано в настоящем документе согласно предпочтительным вариантам реализации со ссылкой на фигуры, на которых одинаковые номера представляют одинаковые или похожие элементы. В настоящем описании ссылка на "один из вариантов реализации", "вариант реализации" или подобное выражение означает, что конкретная особенность, структура или характеристика, описанные в связи с указанным вариантом реализации, включены в по меньшей мере один из вариантов реализации настоящего изобретения. Таким образом, появление в настоящем описании фраз "согласно одному из вариантов реализации", "согласно варианту реализации" и аналогичных выражений может, но не обязательно относиться к одному и тому же варианту реализации. Описанные особенности, структуры или характеристики изобретения, представленного заявителем, могут быть объединены любым подходящим способом в одном или более вариантах реализации. Для обеспечения полного понимания вариантов реализации настоящего изобретения в приведенном в настоящем документе описании приведены многочисленные конкретные подробности. Однако специалист в соответствующей области техники поймет, что композиция и/или способ, предложенные заявителем, могут быть реализованы на практике без применения одной или более конкретных деталей или с применением других способов, компонентов, материалов и т.п. В других случаях общеизвестные структуры, материалы или операции не показаны или не описаны подробно во избежание затруднения понимания аспектов настоящего изобретения.

Другие варианты реализации в пределах объема формулы изобретения, приведенной в настоящем документе, будут очевидны специалисту в данной области техники из рассмотрения описания или практического применения изобретения, описанного в данном документе. Предполагается, что описание на-

стоящего изобретения следует рассматривать только как иллюстративное, при этом его объем и сущность приведены в формуле изобретения.

На основании приведенного выше описания будет видно достижение нескольких преимуществ и обеспечение других преимуществ.

Поскольку в описанные выше способы и композиции могут быть внесены различные изменения, не выходящие за рамки объема настоящего изобретения, подразумевают, что весь материал, содержащийся в приведенном выше описании, следует интерпретировать как иллюстративный, а не в ограничительном смысле.

Все ссылки, цитируемые в настоящем описании, включены тем самым посредством ссылки. В настоящем документе обсуждение ссылок предназначено просто для обобщения утверждений, сделанных авторами, при этом не делается никакого допущения, что какие-либо ссылки составляют предшествующий уровень техники. Авторы заявки оставляют за собой право оспорить точность и уместность цитируемых ссылок.

Любые числа, выражающие количества ингредиентов, компонентов, условий реакции и т.д., применяемые в настоящей заявке, следует понимать как модифицированные во всех случаях термином "примерно". Несмотря на то что диапазоны числовых значений и параметры, отражающие широкий объем представленного в настоящем документе предмета, являются приблизительными, приведенные численные значения указаны как можно точнее. Однако любое численное значение может по своей природе содержать определенные ошибки или неточности, как явствует, например, из стандартного отклонения, обнаруженного в соответствующих способах их измерения. Ни одну из перечисленных в настоящем документе особенностей не следует интерпретировать как ссылку на 35 U.S.C. §112, 6, если только термин "средство" не используют явно.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Карбонизированный композиционный материал, содержащий связывающую матрицу, содержащую множество связывающих элементов; и множество пор, содержащих поровый раствор, рН которого составляет более примерно 9,5, при этом каждый связывающий элемент содержит сердечник, состоящий из карбонизируемого материала; первый обогащенный диоксидом кремния слой, который по меньшей мере частично покрывает некоторую периферийную часть указанного сердечника; и второй слой, обогащенный карбонатом кальция и/или магния, который по меньшей мере частично покрывает некоторую периферийную часть первого обогащенного диоксидом кремния слоя, при этом прочность при сжатии указанного карбонизированного композиционного материала составляет 3500 psi (примерно 24130 кПа) или более.
2. Карбонизированный композиционный материал по п.1, отличающийся тем, что рН порового раствора составляет от примерно 10 до примерно 13,5.
3. Карбонизированный композиционный материал по п.1, отличающийся тем, что связывающая матрица дополнительно содержит одну или более добавок, повышающих рН, при этом одна или более добавок, повышающих рН, выбрана из группы, состоящей из тетрагидрата нитрата кальция, нитрата кальция, NaOH, бикарбоната натрия, OPC (обычного портландцемента), силиката натрия, повторно используемого материала высокощелочного бетона, шлакового заполнителя, спекшегося CaO, спекшегося MgO и их комбинаций.
4. Карбонизированный композиционный материал по п.1, отличающийся тем, что пористое тело дополнительно содержит одну или более добавок для улучшения водостойкости, при этом одна или более добавок для улучшения водостойкости выбрана из группы, состоящей из летучей золы класса C, летучей золы класса F, измельченного гранулированного доменного шлака (GGBFS), мелкодисперсного стеклянного порошка, стекловидного алюмосиликата кальция, тонкой кремнеземной пыли, известнякового порошка и их комбинации.
5. Карбонизированный композиционный материал по п.1, отличающийся тем, что пористое тело дополнительно содержит одну или более водопонижающих добавок, воздухововлекающих добавок, замедлителей схватывания и их комбинации.
6. Бетонная конструкция, содержащая карбонизированный композиционный материал по п.1, дополнительно содержащий один или более железных или стальных компонентов, по меньшей мере частично встроенных в указанный материал.
7. Способ получения карбонизированного материала на основе низкокальциевого силикатного цемента, включающий смешивание низкокальциевого силикатного цемента с водой и частицами наполнителя, содержащими CaO или SiO<sub>2</sub>, размер которых составляет от 0,1 до 1000 мкм, с получением влажной смеси; литье влажной смеси в пресс-форме, при этом формованная влажная смесь имеет множество пор, содержащих по меньшей мере некото-

рое количество воды,

при этом вода растворяет по меньшей мере некоторые элементы из низкокальциевого силикатного цемента и/или частиц наполнителя с получением порового раствора,

при этом рН указанного порового раствора в формованной влажной смеси составляет 11,5 или более;

удаление формованной влажной смеси из пресс-формы с получением пористого тела, содержащего поры, содержащие поровый раствор; и

отверждение пористого тела, содержащего поры, содержащие поровый раствор, в условиях

давления от примерно атмосферного давления до примерно 30 psi (примерно 207 кПа);

температуры в диапазоне от примерно 30°C до примерно 90°C;

относительной влажности от примерно 10% до примерно 90%;

атмосферы с концентрацией газообразного CO<sub>2</sub> от примерно 15% до примерно 100%; и

в течение от примерно 8 ч до примерно 28 дней с получением карбонизированного материала на основе низкокальциевого силикатного цемента, содержащего поры, содержащие модифицированный поровый раствор,

при этом рН указанного модифицированного порового раствора в отвержденном карбонизированном композиционном материале на основе низкокальциевого силикатного цемента составляет по меньшей мере 9,5.

8. Способ по п.7, в котором рН модифицированного порового раствора в отвержденном карбонизированном композиционном материале на основе низкокальциевого силикатного цемента составляет от примерно 10 до примерно 13,5.

9. Способ по п.7, дополнительно включающий до стадии отверждения разрезание или обработку пористого тела иным образом для придания продукту требуемой формы.

10. Способ по п.7, в котором указанное пористое тело дополнительно содержит одну или более добавок, повышающих рН, при этом одна или более добавок, повышающих рН, выбрана из группы, состоящей из тетрагидрата нитрата кальция, нитрита кальция, NaOH, бикарбоната натрия, ОРС, силиката натрия, повторно используемого материала высокощелочного бетона, шлакового заполнителя, спекшегося CaO, спекшегося MgO и их комбинаций.

11. Способ по п.7, дополнительно включающий добавление одной или более добавок для улучшения водостойкости при формовании влажной смеси,

при этом одна или более добавок для улучшения водостойкости выбрана из группы, состоящей из летучей золы класса С, летучей золы класса F, измельченного гранулированного доменного шлака (GGBFS), мелкодисперсного стеклянного порошка, стекловидного алюмосиликата кальция, тонкой кремнеземной пыли, известнякового порошка и их комбинации.

12. Способ по п.7, дополнительно включающий добавление одного или более водопонижающих агентов, воздухоовлекающих агентов, замедлителей схватывания или их комбинаций при формовании влажной смеси.

13. Способ по п.7, дополнительно включающий по меньшей мере частичное введение в формованную влажную смесь одного или более железных или стальных компонентов.

14. Способ по п.7, дополнительно включающий предварительное отверждение формованной влажной смеси и удаление предварительно отвержденной формованной влажной смеси из пресс-формы с получением пористого тела, содержащего поры, содержащие поровый раствор.

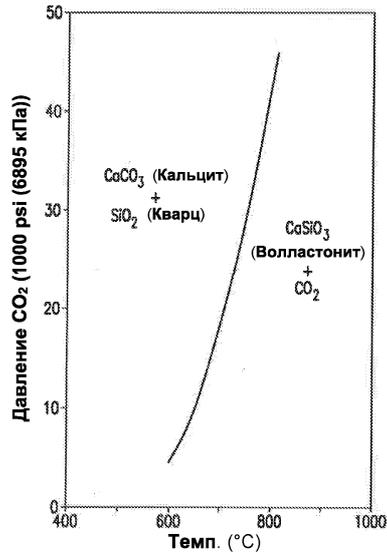
15. Способ по п.14, в котором предварительное отверждение осуществляют при давлении от примерно атмосферного давления до примерно 30 psi (примерно 207 кПа), температуре от примерно 30°C до примерно 90°C, относительной влажности от примерно 10% до примерно 90%, в атмосфере с концентрацией газообразного CO<sub>2</sub> от примерно 15% до примерно 100% и в течение от примерно 3 ч до примерно 14 дней.

16. Способ по п.7, в котором отверждение осуществляют при давлении от примерно атмосферного давления до примерно 30 psi (примерно 207 кПа), температуре от примерно 30°C до примерно 90°C, относительной влажности от примерно 10% до примерно 90%, в атмосфере с концентрацией газообразного CO<sub>2</sub> от примерно 15% до примерно 100% и в течение от примерно 24 ч до примерно 28 дней.

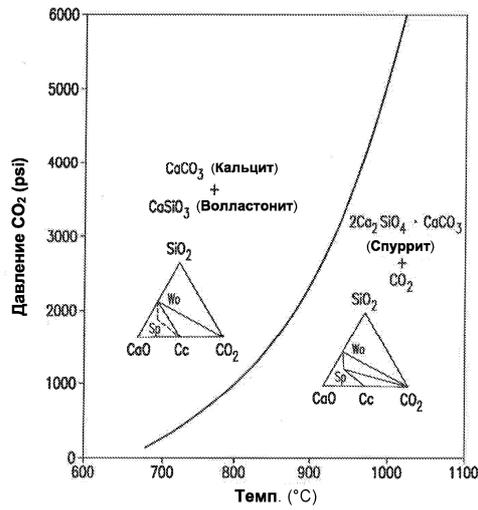
17. Способ по п.7, в котором рН порового раствора в формованной влажной смеси составляет примерно 12 или более.

18. Способ по п.7, в котором рН модифицированного порового раствора составляет от примерно 10 до примерно 13,5.

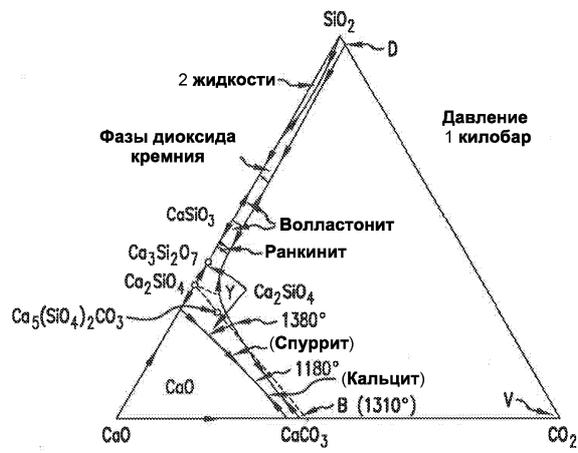
19. Способ по п.18, в котором отверждение осуществляют в условиях, при которых прочность при сжатии полученного в результате карбонизированного композиционного материала составляет по меньшей мере примерно 3500 psi (примерно 24130 кПа).



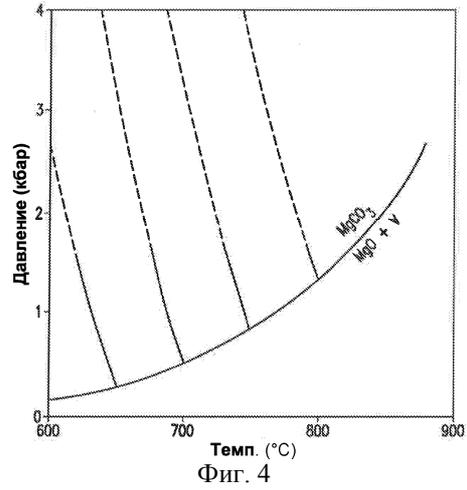
Фиг. 1



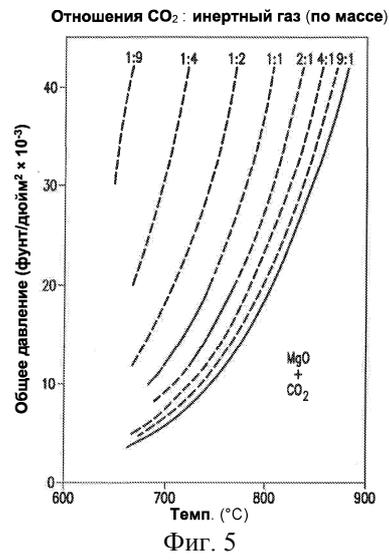
Фиг. 2



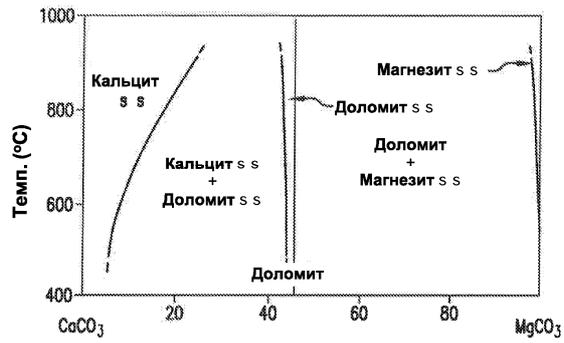
Фиг. 3



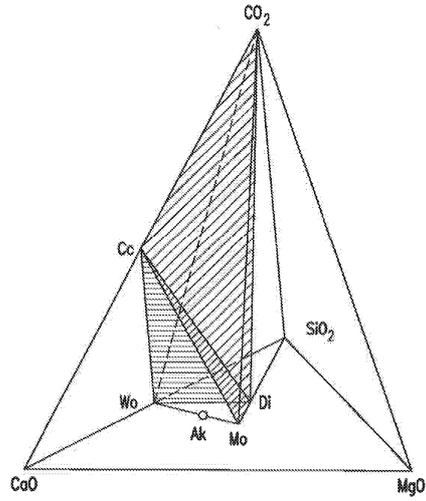
Фиг. 4



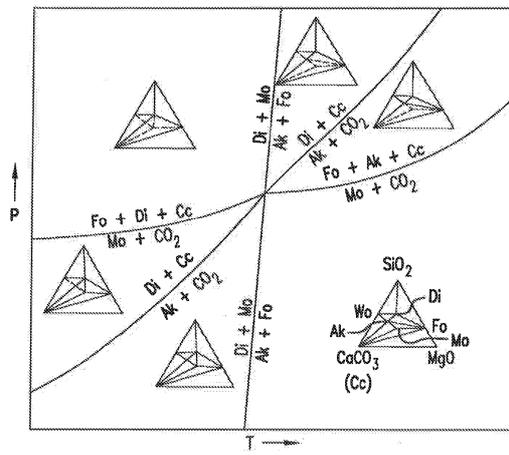
Фиг. 5



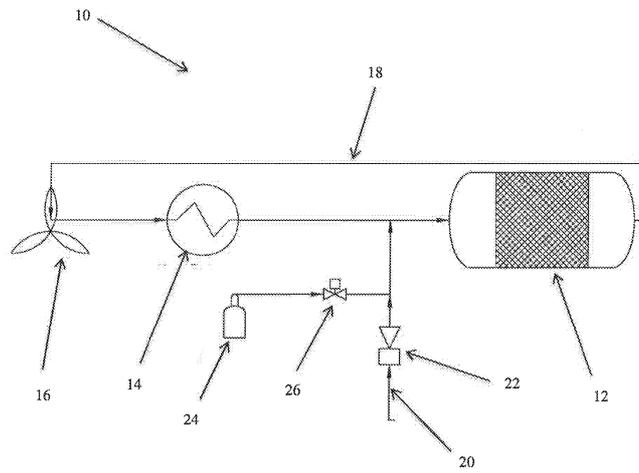
Фиг. 6



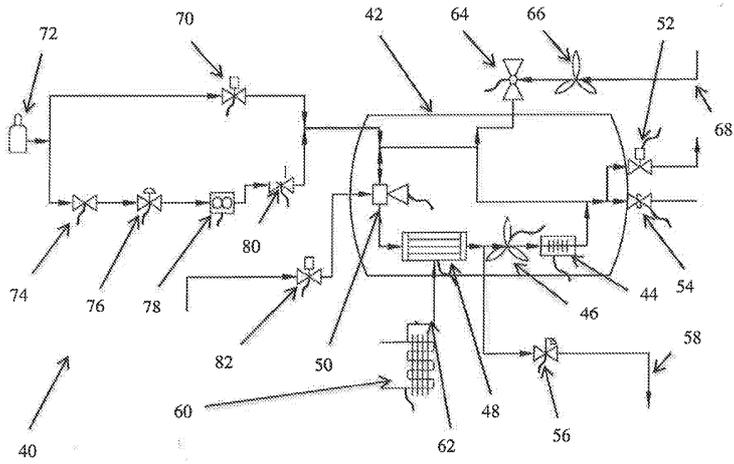
Фиг. 7



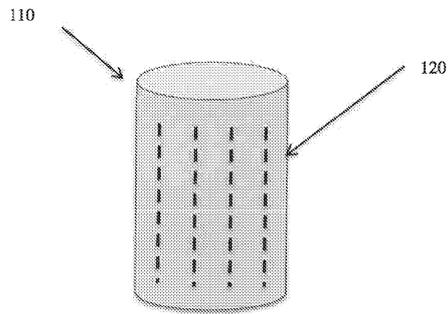
Фиг. 8



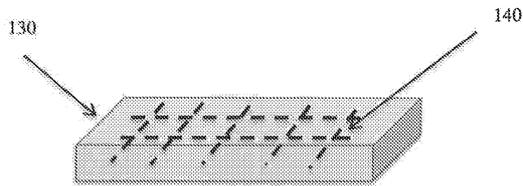
Фиг. 9



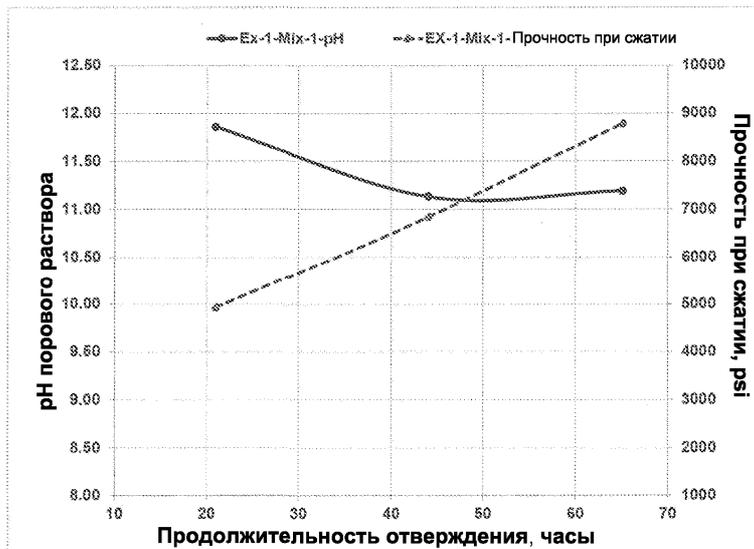
Фиг. 10



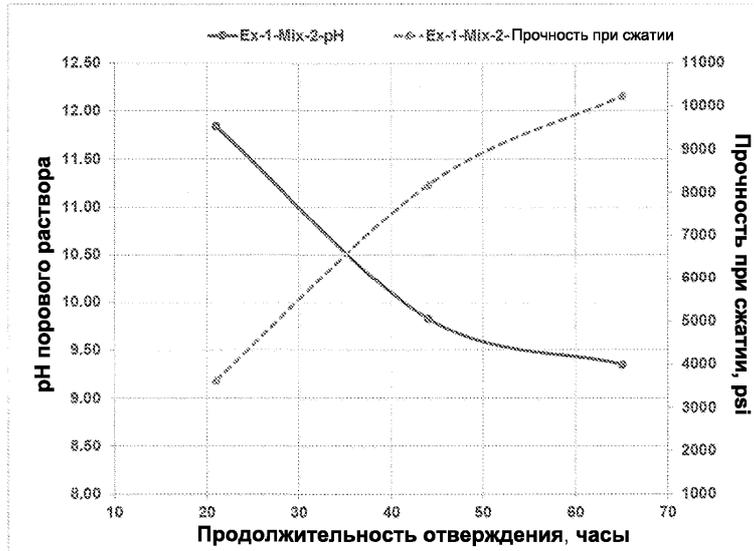
Фиг. 11А



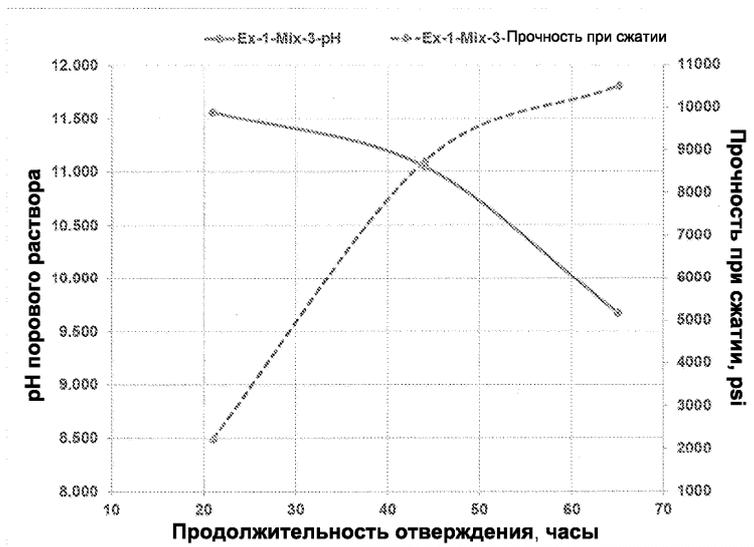
Фиг. 11В



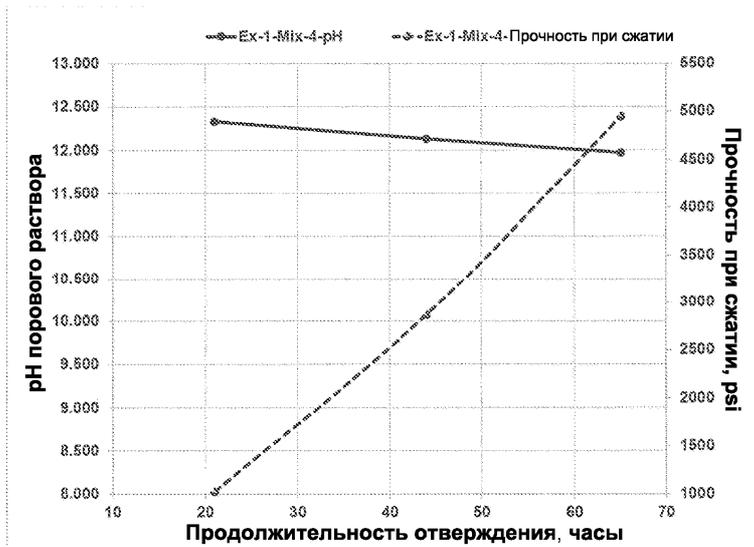
Фиг. 12



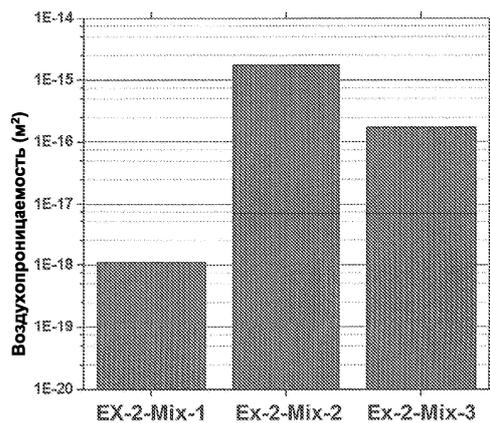
Фиг. 13



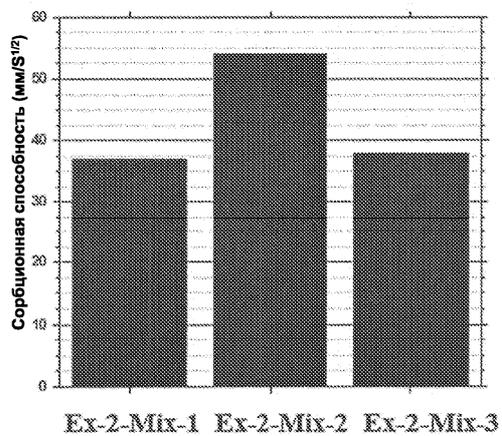
Фиг. 14



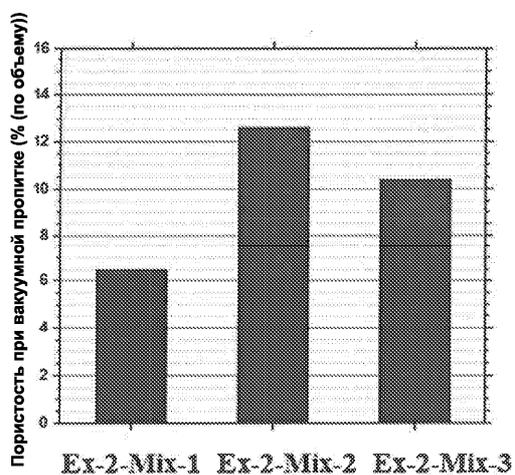
Фиг. 15



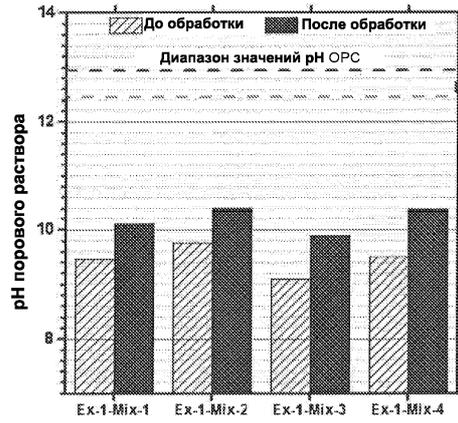
Фиг. 16



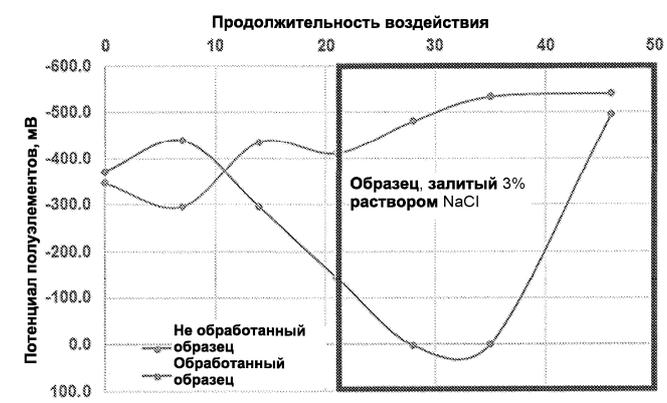
Фиг. 17



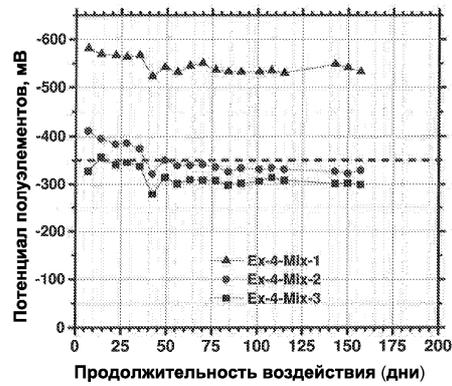
Фиг. 18



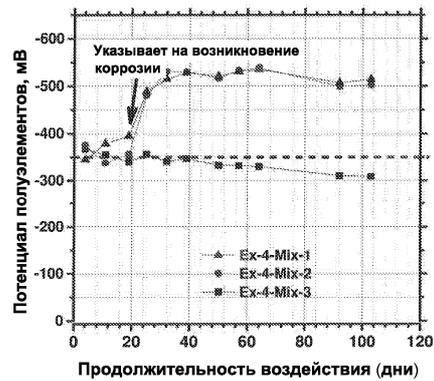
Фиг. 19



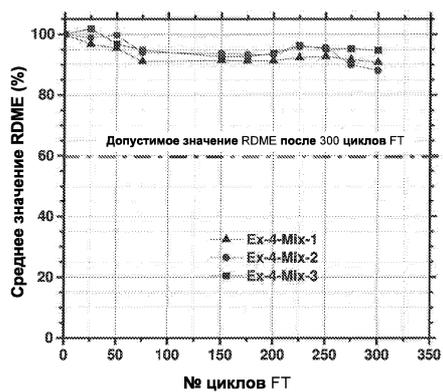
Фиг. 20



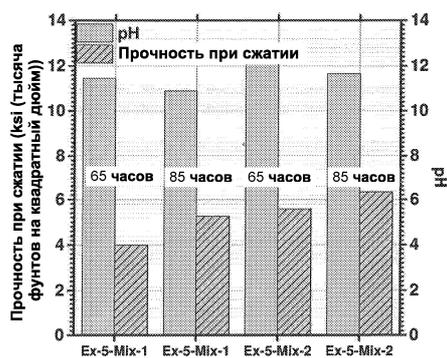
Фиг. 21



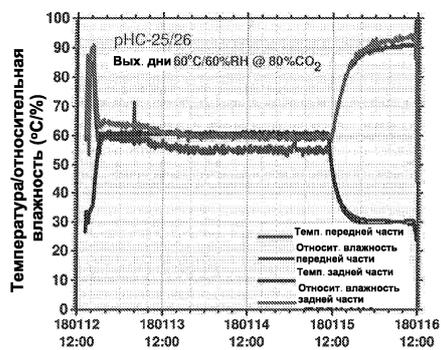
Фиг. 22



Фиг. 23



Фиг. 24



Фиг. 25

