

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **031855**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.03.29

(21) Номер заявки
201591672

(22) Дата подачи заявки
2014.03.12

(51) Int. Cl. *E04B 3/00* (2006.01)
E01B 3/44 (2006.01)
E01B 3/46 (2006.01)

(54) ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНАЯ ШПАЛА ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(31) 61/780,738

(32) 2013.03.13

(33) US

(43) 2016.04.29

(86) PCT/US2014/024996

(87) WO 2014/165257 2014.10.09

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

(56) JP-A-2000296574
US-B1-6605343
US-A-5609295
RU-C2-2245410
RU-C2-2389841

(72) Изобретатель:
Кришнан Джагадиш, Джаин
Джитендра, Равикумар Дипак, Паттен
Девин, Каплер Джон, Смит Кеннет,
Ху Сюйдун (US)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) В настоящем изобретении предложены новые железнодорожные шпалы, изготовленные из новых композиционных материалов, которые обладают превосходными физическими и эксплуатационными характеристиками, которые соответствуют или превосходят характеристики существующих бетонных RRT. RRT согласно настоящему изобретению могут быть легко получены из широко доступных недорогих исходных материалов в соответствии со способом, подходящим для крупномасштабного производства, с улучшенным энергопотреблением, меньшим углеродным следом и минимальным воздействием на окружающую среду.

B1**031855****031855****B1**

Настоящая заявка испрашивает приоритет на основании предварительной заявки на патент США с серийным номером 61/780738, поданной 13 марта 2013 года, полное содержание которой включено в настоящую заявку посредством ссылки.

Область техники

Настоящее изобретение относится в целом к железнодорожным шпалам. Более конкретно настоящее изобретение относится к железнодорожным шпалам, изготовленным из новых композиционных материалов по нестандартному способу производства. Указанные уникальные железнодорожные шпалы обладают превосходными свойствами и подходят для многочисленных применений при строительстве и обслуживании железных дорог.

Уровень техники

Железнодорожные шпалы (известные также как шпалы для железных дорог или шпалы) представляют собой балки вытянутой формы, обычно имеющие одинаковые поперечные сечения трапецевидной формы и используемые в качестве опоры для железнодорожных путей. Железнодорожные шпалы (RRT) обычно укладывают перпендикулярно рельсам для удерживания рельсов в прямолинейном направлении, для переноса нагрузки на балласт и основание путей, а также для сохранения правильной ширины колеи между рельсами. RRT обычно армируют стальными стержнями, включенными в RRT для улучшения ее механических свойств и износостойкости. RRT обычно имеет систему крепления для надежного присоединения к железнодорожным рельсовым путям.

В настоящее время большинство выпускаемых RRT изготавливают из обычного бетона. По большей части существующие бетонные RRT являются функциональными и надежными для предназначенных целей. Однако бетонные RRT не являются оптимальными с экономической и экологической точки зрения. Существующие технологии производства характеризуются большим расходом энергии и большими выбросами диоксида углерода, что обуславливает неблагоприятный углеродный след.

Таким образом, существует постоянная потребность в новых материалах и способах получения RRT, характеристики которых соответствуют физическим и эксплуатационным характеристикам обычных бетонных RRT или превосходят их и которые могут серийно выпускаться с низкими затратами, улучшенным энергопотреблением и меньшим воздействием на окружающую среду.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение частично основано на неожиданном обнаружении возможности изготовления новых железнодорожных шпал из новых композиционных материалов, которые обладают превосходными физическими и эксплуатационными характеристиками, соответствующими или превосходящими характеристики существующих бетонных RRT. RRT согласно настоящему изобретению демонстрируют превосходную устойчивость к действию погодных условий и превосходные эксплуатационные характеристики, включая твердость, гибкость, стойкость к истиранию и химическую устойчивость. RRT согласно настоящему изобретению могут быть легко получены из широко доступных недорогих исходных материалов в соответствии со способом, подходящим для крупномасштабного производства, со сниженной необходимостью в оборудовании и с улучшенным энергопотреблением, обуславливающим требуемый углеродный след с минимальным воздействием на окружающую среду.

Исходные материалы включают материалы-предшественники, такие как силикат кальция в виде частиц (например, измельченный волластонит), которые становятся связующими элементами. В качестве реакционной среды обеспечивают также жидкий компонент, содержащий жидкую воду и/или водяные пары. В процессе получения RRT в качестве реакционноспособных частиц расходуется диоксид углерода (CO_2), что приводит к нетто-поглощению CO_2 . Для точного регулирования внешнего вида и механических свойств готового композиционного материала могут быть использованы различные добавки.

В одном аспекте настоящее изобретение относится в целом к железнодорожной шпале. Железнодорожная шпала имеет основную часть вытянутой формы, изготовленную с применением композиционного материала, содержащего множество связующих элементов, где каждый связующий элемент содержит ядро, содержащее преимущественно силикат кальция, первый или внутренний слой с высоким содержанием диоксида кремния и второй или внешний слой с высоким содержанием карбоната кальция, частицы наполнителя, содержащие крупные частицы наполнителя и/или мелкие частицы наполнителя, при этом множество связующих элементов вместе с множеством частиц наполнителя образует одну или более связующих матриц, а связующие элементы и частицы наполнителя, по существу, равномерно диспергированы в них и связаны друг с другом. В другом аспекте настоящее изобретение относится в целом к способу получения железнодорожной шпалы. Указанный способ включает (а) смешивание композиции в виде частиц и жидкой композиции с получением суспензионной смеси, где композиция в виде частиц содержит измельченный силикат кальция, медианный размер частиц которого составляет от примерно 1 мкм до примерно 100 мкм, и частицы наполнителя, содержащие крупные частицы первого наполнителя и мелкие частицы второго наполнителя, и где жидкая композиция содержит воду; (б) отлив суспензионной смеси в форму, предназначенную для получения железнодорожной шпалы; (с) обеспечение отверждения отлитой смеси при температуре в диапазоне примерно от 20 до примерно 150°C в течение примерно от 1 до примерно 80 ч в атмосфере воды и CO_2 , имеющей давление в диапазоне от внешнего атмосферного давления до давления, примерно на 60 psi выше внешнего давления, и имеющей концентрацию CO_2 в

диапазоне примерно от 10 до примерно 90%.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1(a)-1(c) представляют собой схематические изображения поперечных сечений связующих элементов в соответствии с иллюстративными вариантами реализации настоящего изобретения, включая три иллюстративных морфологии ядра: (a) волокнистая, (b) эллиптическая, (c) равноосная.

Фиг. 2(a)-2(f) представляют собой схематические изображения вида сбоку и поперечного сечения композиционных материалов в соответствии с иллюстративными вариантами реализации настоящего изобретения, демонстрирующие: (a) 1D-ориентированные связующие элементы в виде волокон в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не соприкасаются), (b) 2D-ориентированные связующие элементы в виде пластин в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не соприкасаются), (c) 3D-ориентированные связующие элементы в виде пластин в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не соприкасаются), (d) случайным образом ориентированные связующие элементы в виде пластин в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не соприкасаются), где композиционный материал содержит связующую матрицу и компоненты-наполнители, такие как полимеры, металлы, неорганические частицы, наполнители и т.д., (e) концентрированную связующую матрицу (с объемным содержанием, достаточным для получения проникающей сетчатой структуры) связующих элементов, где матрица является 3D-ориентированной, (f) концентрированную связующую матрицу (с объемным содержанием, достаточным для получения проникающей сетчатой структуры) случайным образом ориентированных связующих элементов, в которую могут быть включены компоненты-наполнители, такие как полимеры, металлы, неорганические частицы, наполнители и т.д.

На фиг. 3 представлено схематическое изображение иллюстративной железнодорожной шпалы в соответствии с одним из вариантов реализации настоящего изобретения.

На фиг. 4 представлено схематическое изображение поперечного сечения иллюстративной железнодорожной шпалы без армирующего стержня в соответствии с одним из вариантов реализации настоящего изобретения.

На фиг. 5 представлена фотография устройства для отлива RRT с каналами для натяжения арматуры на бетон.

На фиг. 6 изображена реальная RRT в полностью отвержденной форме с шестью канальными отверстиями диаметром 1 дюйм для натяжения арматуры на бетон.

На фиг. 7 представлено схематическое изображение испытания на коррозию в соответствии с ASTM G109.

Подробное описание изобретения

В настоящем изобретении предложены необычные железнодорожные шпалы, обладающие превосходными физическими и эксплуатационными характеристиками, соответствующими или превосходящими характеристики существующих бетонных RRT. RRT согласно настоящему изобретению могут быть легко получены из широко доступных недорогих исходных материалов в соответствии со способом, подходящим для крупномасштабного производства, с улучшенным энергопотреблением и меньшим углеродным следом.

RRT согласно настоящему изобретению могут быть изготовлены для применения с различными железнодорожными рельсовыми путями, например, для большегрузного транспорта, легкорельсового транспорта, для стрелочных переводов, высокоскоростных и промышленных железнодорожных шпал рельсовых путей. RRT могут быть изготовлены путем натяжения на упоры (или путем натяжения на бетон) и могут быть предварительно напряженными, то есть иметь особенности, повышающие допустимую нагрузку и износостойкость RRT.

RRT согласно настоящему изобретению могут быть серийно изготовлены при необходимости применения меньшего количества оборудования и улучшенной энергоэффективности по сравнению с производством обычных бетонных RRT. Кроме того, способ получения согласно настоящему изобретению обеспечивает расход больших количеств CO₂, что приводит к поглощению CO₂ продуктом, что обеспечивает нейтральность такого производства в отношении выброса углерода и его экологическую эффективность.

RRT согласно настоящему изобретению и композиционные материалы, используемые для их получения, обладают низким тепловым расширением, следовательно, они хорошо подходят для сохранения надлежащего расстояния между рельсами. RRT согласно настоящему изобретению и композиционные материалы, используемые для их получения, являются прочными, жесткими и устойчивыми к ультрафиолетовому свету, тяжелым погодным условиям, колебаниям температур и воздействию микроорганизмов и насекомых, а также механической нагрузке, обусловленной длительным использованием. Кроме того, сам композиционный материал представляет собой превосходный изолирующий материал для электричества и препятствует прохождению электрического тока между рельсами. Более того, RRT согласно настоящему изобретению и композиционные материалы, используемые для их получения, являются износостойкими, демонстрируют превосходные свойства стойкости к истиранию и в то же время подходят для применения с обычными крепежными изделиями, болтами, винтами, костылями и т.д. В одном аспекте настоящее изобретение относится в целом к железнодорожной шпале. Железнодорожная

шпала имеет основную часть вытянутой формы, изготовленную с применением композиционного материала, содержащего множество связующих элементов, где каждый связующий элемент содержит ядро, содержащее преимущественно силикат кальция, первый или внутренний слой с высоким содержанием диоксида кремния, второй или внешний слой с высоким содержанием карбоната кальция и частицы наполнителя, содержащие крупные частицы наполнителя и/или мелкие частицы наполнителя, при этом множество связующих элементов вместе с множеством частиц наполнителя образует одну или более связующих матриц, а связующие элементы и частицы наполнителя, по существу, равномерно диспергированы в связующих матрицах и связаны друг с другом. В некоторых предпочтительных вариантах реализации основная часть шпалы вытянутой формы имеет, по существу, одинаковое поперечное сечение, например трапециевидное, с одним или более продольными (расположенными вдоль) каналами (проходами) (например, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 каналов) для продольной установки в них одного или более армирующих стержней. В некоторых предпочтительных вариантах реализации RRT дополнительно содержит один или более армирующих стержней (или арматур), расположенных в основной части шпалы (например, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 арматур). Арматуры обычно размещают в продольном направлении RRT вытянутой формы.

В некоторых предпочтительных вариантах реализации один или более армирующих стержней представляют собой стальную арматуру. В некоторых предпочтительных вариантах реализации один или более армирующих стержней представляют собой не стальную арматуру.

В случае стальной арматуры ее поверхность, контактирующая с основной частью шпалы, может быть покрыта защитным материалом, имеющим pH более 12, например материалом, содержащим портландцементный раствор, что предотвращает прямой контакт основной части шпалы со стальной арматурой. В некоторых предпочтительных вариантах реализации защитный материал представляет собой защитное покрытие, нанесенное на стальные армирующие стержни, выбранное из эпоксидной смолы и цинка (гальванизированная сталь).

В некоторых вариантах реализации железнодорожная шпала является предварительно напряженной. В некоторых вариантах реализации железнодорожная шпала является предварительно напряженной путем натяжения на бетон. В некоторых предпочтительных вариантах реализации железнодорожная шпала является предварительно напряженной и является предварительно напряженной путем натяжения на бетон.

При использовании в настоящем документе термин "предварительно напряженная" относится к арматуре или стренгам, сжатым до определенной степени и установленным в форму RRT до внесения и отвердевания бетона в форме RRT. При использовании в настоящем документе термин "предварительно напряженная путем натяжения на бетон" относится к арматуре или стренгам, сжатым до определенной степени и установленным в каналы полностью отвердевшей бетонной RRT после съема полностью отвердевшей RRT с формы.

Предварительное натяжение может относиться к пучковой арматуре до отлива композиционного материала. Предварительное сжатие может передаваться от стального армирующего стержня композиционному материалу через стыкование по длине зоны передачи напряжений вблизи концов RRT. Натяжение на бетон предварительно напряженной RRT может относиться к пучковой арматуре после отвердевания композиционного материала. Предварительное сжатие также может передаваться от стального армирующего стержня к композиционному материалу через анкерное устройство (на конце блоков).

В некоторых предпочтительных вариантах реализации композиционный материал RRT характеризуется плотностью примерно от 1900 до 2800 кг/м³ (например, примерно 2000 кг/м³, примерно 2200 кг/м³, примерно 2300 кг/м³, примерно 2400 кг/м³, примерно 2500 кг/м³, примерно 2600 кг/м³, примерно от 2200 до 2600 кг/м³).

Композиционные материалы RRT демонстрируют превосходную прочность на сжатие. В некоторых вариантах реализации композиционный материал характеризуется прочностью на сжатие примерно от 40 до примерно 150 МПа (например, примерно от 40 до примерно 120 МПа, примерно от 40 до примерно 100 МПа, примерно от 50 до примерно 150 МПа, примерно от 60 до примерно 120 МПа, примерно от 80 до примерно 150 МПа, примерно от 100 до примерно 150 МПа).

Композиционные материалы RRT демонстрируют также превосходную прочность на изгиб. В некоторых вариантах реализации композиционный материал характеризуется прочностью на изгиб примерно от 1 до примерно 40 МПа (например, от 1 до примерно 30 МПа, от 1 до примерно 25 МПа, от 1 до примерно 20 МПа, от 1 до примерно 15 МПа, от 3 до примерно 10 МПа, от 4 до примерно 10 МПа, от 4 до примерно 8 МПа, от 6 до примерно 30 МПа, от 15 до примерно 40 МПа, примерно от 15 до примерно 35 МПа, примерно от 15 до примерно 30 МПа, примерно от 15 до примерно 25 МПа, примерно от 15 до примерно 20 МПа, примерно от 20 до примерно 40 МПа, примерно от 20 до примерно 35 МПа, примерно от 20 до примерно 30 МПа). В некоторых предпочтительных вариантах реализации композиционный материал RRT характеризуется улучшенной устойчивостью к истиранию по сравнению с обычными бетонными железнодорожными шпалами. В некоторых предпочтительных вариантах реализации композиционный материал RRT характеризуется улучшенной стойкостью к коррозии по сравнению с обычными бетонными железнодорожными шпалами. В некоторых предпочтительных вариантах реализации компо-

зиционный материал RRT характеризуется улучшенной устойчивостью к поражению насекомыми по сравнению с обычными бетонными железнодорожными шпалами. В некоторых предпочтительных вариантах реализации композиционный материал RRT характеризуется улучшенными электроизоляционными характеристиками по сравнению с обычными бетонными железнодорожными шпалами. В качестве предшественника для связующих элементов может быть использован любой подходящий силикат кальция. При использовании в настоящем документе термин "силикат кальция" относится к природным минералам или синтетическим материалам, которые состоят из одного или более из группы соединений, содержащих кальций и кремний, включая CaSiO_3 (также известный как "волластонит" и иногда записываемый формулой $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Ca_2SiO_4 (также известный как "белит" и иногда записываемый формулой $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Ca_3SiO_5 (также известный как "алит" и иногда записываемый формулой $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), при этом указанный материал может содержать один или более ионов и оксидов других металлов (например, оксиды алюминия, магния, железа или марганца) или их смеси, или может содержать некоторое количество силиката магния в природной или синтетической форме(ах) в количестве в диапазоне от следового количества (1 мас.%) до примерно 50 мас.% или более.

Следует понимать, что в композициях и способах, описанных в настоящем документе, может быть использован силикат магния вместо или вместе с силикатом кальция. При использовании в настоящем документе термин "силикат магния" относится к природным минералам или синтетическим материалам, которые состоят из одного или более из группы соединений, содержащих магний и диоксид кремния, включая, например, Mg_2SiO_4 (также известный как "фостерит") и $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (также известный как "тальк"), где указанный материал может содержать один или более ионов и оксидов других металлов (например, оксиды кальция, алюминия, железа или марганца) или их смеси, или может содержать некоторое количество силиката кальция в природной или синтетической форме(ах) в количестве от следового количества (1 мас.%) до примерно 50 мас.% или более.

Множество связующих элементов могут иметь любой подходящий медианный размер частиц и распределение по размеру в зависимости от требуемого композиционного материала. В некоторых вариантах реализации множество связующих элементов имеют медианный размер частиц в диапазоне примерно от 5 до примерно 100 мкм (например, примерно от 5 до примерно 80 мкм, примерно от 5 до примерно 60 мкм, примерно от 5 до примерно 50 мкм, примерно от 5 до примерно 40 мкм, примерно от 5 до примерно 30 мкм, примерно от 5 до примерно 20 мкм, примерно от 5 до примерно 10 мкм, примерно от 10 до примерно 80 мкм, примерно от 10 до примерно 70 мкм, примерно от 10 до примерно 60 мкм, примерно от 10 до примерно 50 мкм, примерно от 10 до примерно 40 мкм, примерно от 10 до примерно 30 мкм, примерно от 10 до примерно 20 мкм).

В некоторых предпочтительных вариантах реализации множество связующих элементов получены в результате химического превращения из измельченного волластонита. В некоторых предпочтительных вариантах реализации множество связующих элементов получены в результате химического превращения из предшественника силиката кальция, содержащего один или более из следующих элементов: алюминий, магний и железо. В некоторых предпочтительных вариантах реализации множество связующих элементов получены в результате химического превращения из измельченного волластонита посредством его взаимодействия с CO_2 в контролируемом процессе гидротермического жидкофазного спекания (HLPS). В другом варианте реализации множество связующих элементов получены в результате химического превращения из предшественника силиката кальция, отличного от волластонита. В некоторых предпочтительных вариантах реализации множество связующих элементов получены в результате химического превращения из предшественника силиката кальция, отличного от волластонита, посредством его взаимодействия с CO_2 в контролируемом процессе HLPS.

Обзор различных аспектов HLPS представлен в патенте США № 8114367, публикации США US 2011/0104469 (заявка с серийным номером 12/984299), публикации США № 20090142578 (заявка с серийным номером 12/271513), WO 2009/102360 (PCT/US2008/083606), WO 2011/053598 (PCT/US2010/054146), WO 2011/090967 (PCT/US2011/021623), в заявке на патент США с серийным номером 13/411218, поданной 2 марта 2012 года (Riman et al), в заявке на патент США с серийным номером 13/491098, поданной 7 июня 2012 года (Riman et al), и в предварительной заявке на патент США с серийным номером 61/708423, поданной 1 октября 2012 года (Riman et al), каждая из которых в явном виде включена в настоящий документ посредством ссылки в полном объеме и во всех отношениях. Могут быть использованы частицы любого подходящего наполнителя, например частицы наполнителя, выполненные из материала с высоким содержанием диоксида углерода. В некоторых предпочтительных вариантах реализации частицы наполнителя выполнены из одного или более материалов на основе SiO_2 или силиката, таких как кварц, слюда, гранит и полевой шпат (например, измельченный кварц, измельченная слюда, измельченный гранит, измельченный полевой шпат). Термин "кварц", используемый в настоящем документе, относится к любому материалу на основе SiO_2 , включая обычные пески (для строительства и кладки), а также стекло и вторично используемое стекло. Указанный термин включает также любые другие вторично используемые природные и синтетические материалы, которые содержат значительные количества SiO_2 (например, слюду иногда записывают формулой $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$).

Частицы наполнителя могут иметь любой подходящий медианный размер частиц и распределение по размеру. В некоторых вариантах реализации множество частиц наполнителя имеют медианный размер частиц в диапазоне примерно от 10 мкм до примерно 1 мм (например, примерно от 10 до примерно 500 мкм, примерно от 10 до примерно 250 мкм, примерно от 10 до примерно 100 мкм, примерно от 10 до примерно 50 мкм, примерно от 20 мкм до примерно 1 мм, примерно от 20 до примерно 500 мкм, примерно от 20 до примерно 30 мкм, примерно от 50 мкм до примерно 1 мм, примерно от 100 мкм до примерно 1 мм, примерно от 20 мкм до примерно 1 мм).

В некоторых предпочтительных вариантах реализации композиционный материал имеет массовое соотношение "связующие элементы : частицы наполнителя" примерно от 1:3 до примерно 1:10 (например, примерно 1:4, примерно 1:5, примерно 1:6, примерно 1:7). В некоторых вариантах реализации композиционный материал содержит менее примерно 10 мас.% одного или более минералов, выбранных из карбоната кальция и карбоната магния.

В некоторых вариантах реализации композиционный материал характеризуется водопоглощением менее примерно 10% (например, менее примерно 8, 5, 4, 3, 2, 1%).

Композиционный материал может дополнительно содержать добавку для модификации физических или механических свойств RRT. Иллюстративные добавки включают модифицирующие реологию добавки и воздухововлекающие добавки.

В некоторых вариантах реализации основная часть шпалы вытянутой формы имеет один или более продольно расположенных каналов.

В некоторых вариантах реализации железнодорожная шпала дополнительно содержит один или более армирующих стержней, расположенных, соответственно, в одном или более продольно расположенных каналах.

В некоторых вариантах реализации один или более армирующих стержней представляют собой стальные стержни. В некоторых вариантах реализации один или более армирующих стержней представляют собой не стальные стержни.

В некоторых вариантах реализации поверхность стальных армирующих стержней, контактирующая с основной частью шпалы, покрыта защитным материалом, имеющим pH более примерно 12.

В некоторых вариантах реализации защитный материал содержит портландцементный раствор, залитый в каналы.

В некоторых вариантах реализации защитный материал представляет собой защитное покрытие, нанесенное на стальные армирующие стержни, выбранное из эпоксидной смолы и цинка.

В некоторых вариантах реализации железнодорожная шпала является предварительно напряженной.

В некоторых вариантах реализации железнодорожная шпала является предварительно напряженной путем натяжения на бетон.

В некоторых вариантах реализации композиционный материал характеризуется плотностью примерно от 1900 до 2800 кг/м³, прочностью на сжатие примерно от 40 до примерно 100 МПа и прочностью на изгиб примерно от 4 до примерно 10 МПа.

В некоторых вариантах реализации железнодорожная шпала обладает улучшенной устойчивостью к истиранию по сравнению с обычными бетонными железнодорожными шпалами и характеризуется коэффициентом износостойкости более 350 мин/дюйм.

В некоторых вариантах реализации железнодорожная шпала обладает улучшенной стойкостью к коррозии по сравнению с обычными бетонными железнодорожными шпалами и характеризуется значениями потенциала полужелеза менее -350 в течение периода увлажнения и высушивания, составляющего до 100 дней.

В некоторых вариантах реализации множество связующих элементов имеют медианный размер частиц в диапазоне примерно от 5 до примерно 100 мкм.

В некоторых вариантах реализации частицы наполнителя выполнены из материала с высоким содержанием диоксида кремния.

В некоторых вариантах реализации частицы наполнителя содержат одно или более из следующих веществ: песок, кварц и гранит.

В некоторых вариантах реализации множество связующих элементов получены в результате химического превращения из измельченного волластонита.

В некоторых вариантах реализации множество связующих элементов получены в результате химического превращения из измельченного волластонита посредством его взаимодействия с CO₂ в контролируемом процессе гидротермического жидкофазного спекания.

В некоторых вариантах реализации множество связующих элементов получены в результате химического превращения из предшественника силиката кальция, отличного от волластонита.

В некоторых вариантах реализации множество связующих элементов получены в результате химического превращения из предшественника силиката кальция, отличного от волластонита, посредством взаимодействия с CO₂ в контролируемом процессе гидротермического жидкофазного спекания.

В некоторых вариантах реализации множество связующих элементов получены в результате хими-

ческого превращения из предшественника силиката кальция, содержащего один или более из следующих элементов: алюминий, магний и железо.

В некоторых вариантах реализации массовое соотношение "связующие элементы : частицы наполнителя" составляет примерно 1:5.

В некоторых вариантах реализации железнодорожная шпала имеет водопоглощение менее примерно 10%.

В другом аспекте настоящее изобретение относится в целом к способу изготовления железнодорожной шпалы. Указанный способ включает (а) смешивание композиции в виде частиц и жидкой композиции с получением суспензионной смеси, где композиция в виде частиц содержит измельченный силикат кальция, имеющий медианный размер частиц в диапазоне примерно от 1 до примерно 100 мкм, и частицы наполнителя, содержащие крупные частицы первого заполнителя и мелкие частицы второго заполнителя, и где указанная жидкая композиция содержит воду; (b) отлив суспензионной смеси в форму, предназначенную для изготовления железнодорожной шпалы; (с) обеспечение отверждения отлитой смеси при температуре в диапазоне примерно от 20 до примерно 150°C в течение примерно от 1 до примерно 80 ч в атмосфере воды и CO₂, имеющей давление в диапазоне от внешнего атмосферного давления до давления, примерно на 60 psi выше внешнего давления и имеющей концентрацию CO₂ в диапазоне примерно от 10 до примерно 90%.

В некоторых вариантах реализации жидкая композиция дополнительно содержит суперпластификатор. В некоторых вариантах реализации жидкая композиция дополнительно содержит воздухововлекающий агент.

Форма может быть выполнена с возможностью обеспечения одного или более каналов для установки армирующих стержней. Указанный способ может дополнительно включать (d) установку армирующих стержней в каналы и (e) заполнение каналов защитным материалом, имеющим pH более примерно 12. В некоторых вариантах реализации содержание измельченного силиката кальция может составлять примерно 16 мас.% относительно композиции в виде частиц. В некоторых вариантах реализации измельченный силикат кальция может быть преимущественно измельченным волластонитом.

Могут быть использованы любые суперпластификаторы, например материалы на основе поликарбоксилатов. Может быть использована любая подходящая концентрация или количество, например концентрация примерно от 1,5 до примерно 3 мас.% (например, примерно 1,5 мас.%, примерно 2,0 мас.%, примерно 2,5 мас.%, примерно 3,0 мас.%) относительно жидкой композиции. В некоторых вариантах реализации отверждение отлитой смеси выполняют при температуре в диапазоне примерно от 40 до примерно 120°C в течение примерно от 5 до примерно 72 ч в атмосфере пара, содержащего воду и CO₂ и имеющего давление в диапазоне примерно от внешнего атмосферного давления до давления, примерно на 30 psi выше внешнего атмосферного давления.

В некоторых вариантах реализации отверждение отлитой смеси выполняют при температуре в диапазоне примерно от 60 до примерно 110°C в течение примерно от 15 до примерно 72 ч в атмосфере пара, содержащего воду и CO₂ и имеющего давление в диапазоне примерно от внешнего атмосферного давления до давления, примерно на 30 psi выше внешнего атмосферного давления.

В некоторых вариантах реализации отверждение отлитой смеси выполняют при температуре в диапазоне примерно от 80 до примерно 100°C в течение примерно от 20 до примерно 60 ч в атмосфере пара, содержащего воду и CO₂ и имеющего давление в диапазоне примерно от внешнего атмосферного давления до давления, примерно на 30 psi выше внешнего атмосферного давления.

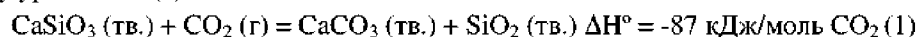
В некоторых вариантах реализации отверждение отлитой смеси выполняют при температуре равной или ниже примерно 60°C в течение примерно от 15 до примерно 50 ч в атмосфере пара, содержащего воду и CO₂ и имеющего внешнее атмосферное давление.

Условия относительной влажности в процессе отверждения могут быть отрегулированы для достижения требуемого результата, например в диапазоне примерно от 50 до примерно 98% (например, примерно от 60 до примерно 98%, примерно от 70 до примерно 98%, примерно от 80 до примерно 98%, примерно от 90 до примерно 98%, примерно от 50 до примерно 90%, примерно от 50 до примерно 80%, примерно от 50 до примерно 70%) и под давлением CO₂ в диапазоне примерно от внешнего атмосферного давления до давления, примерно на 100 psi выше внешнего атмосферного давления (например, примерно от внешнего атмосферного давления до давления, примерно на 90 psi выше внешнего давления, примерно от внешнего атмосферного давления до давления, примерно на 80 psi выше внешнего давления, примерно от внешнего атмосферного давления до давления, примерно на 70 psi выше внешнего давления, примерно от внешнего атмосферного давления до давления, примерно на 60 psi выше внешнего давления, от давления, примерно на 20 psi выше внешнего давления, до давления, примерно на 100 psi выше внешнего давления, от давления, примерно на 30 psi выше внешнего давления, до давления, примерно на 100 psi выше внешнего давления), и при концентрации CO₂ в диапазоне примерно от 10 до примерно 90% (например, примерно от 20 до примерно 90%, примерно от 30 до примерно 90%, примерно от 40 до примерно 90%, примерно от 10 до примерно 70%, примерно от 10 до примерно 50%) с получением аэрированного композиционного материала, имеющего единообразную, равномерную и высокопористую

структуру.

Измельченный силикат кальция имеет медианный размер частиц в диапазоне примерно от 1 до примерно 100 мкм, и первый измельченный карбонат кальция имеет медианный размер частиц в диапазоне примерно от 3 мкм до примерно 7 мм. Жидкая композиция содержит воду и водорастворимый диспергирующий агент. Например, в некоторых вариантах реализации измельченный волластонит имеет медианный размер частиц примерно от 5 до примерно 50 мкм (например, примерно 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 мкм), объемную плотность от примерно 0,6 до примерно 0,8 г/мл (разрыхленный) и от примерно 1,0 до примерно 1,2 г/мл (после утряски), площадь поверхности примерно от 1,5 м²/г до примерно 2,0 м²/г. Первый измельченный известняк имеет медианный размер частиц примерно от 40 мкм до примерно 90 мкм (например, примерно 40, 50, 60, 70, 80, 90 мкм), объемную плотность примерно от 0,7 г/мл до примерно 0,9 (разрыхленный) и примерно от 1,3 до примерно 1,6 г/мл (после утряски). Второй измельченный известняк имеет медианный размер частиц примерно от 20 мкм до примерно 60 мкм (например, примерно 20 мкм, 30 мкм, 40 мкм, 50 мкм, 60 мкм), объемную плотность примерно от 0,6 до примерно 0,8 г/мл (разрыхленный) и примерно от 1,1 до примерно 1,4 г/мл (после утряски). В некоторых предпочтительных вариантах реализации измельченный силикат кальция содержит измельченный волластонит, оксид кальция в виде частиц содержит измельченную известь и аэрирующий агент содержит алюминиевый порошок. Могут быть использованы любые подходящие материалы-предшественники. Например, частицы силиката кальция, образованные преимущественно из волластонита CaSiO₃ могут взаимодействовать с диоксидом углерода, растворенным в воде. Катионы кальция предположительно выщелачиваются из волластонита и превращают периферическую часть волластонитового ядра в волластонит с низким содержанием кальция. Поскольку катионы кальция продолжают выщелачиваться из периферической части ядра, то структура периферической части в конечном итоге становится нестабильной и разрушается, в результате чего происходит превращение периферической части ядра волластонита с низким содержанием кальция в первый слой преимущественно с высоким содержанием диоксида кремния. В то же время второй слой, содержащий преимущественно карбонат кальция, выпадает в осадок из воды.

Более конкретно первый слой и второй слой могут быть образованы из частицы-предшественника по следующему уравнению (1):



Например, в реакции карбонизации силикатного минерала, как в случае с волластонитом, CO₂ вводят в виде газовой фазы, которая растворяется в пропитывающей жидкости, такой как вода. В результате растворения CO₂ образуются кислотные углеродсодержащие частицы, которые приводят к снижению pH раствора. Раствор со слабокислой реакцией вызывает инконгруэнтное растворение частиц кальция из CaSiO₃. Высвобожденные катионы кальция и растворенные карбонатные частицы вызывают образование осадка в виде нерастворимых карбонатов. Слои с высоким содержанием диоксида кремния предположительно остаются на частицах минерала в виде обедненных слоев.

Так согласно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения CO₂ преимущественно взаимодействует с катионами кальция ядра предшественника-волластонита, что приводит к превращению периферической части ядра-предшественника в первый слой с высоким содержанием диоксида кремния и второй слой с высоким содержанием карбоната кальция. Кроме того, наличие первого и второго слоев на ядре создает барьер для дальнейшего взаимодействия между волластонитом и диоксидом углерода, что приводит к образованию связующего элемента, имеющего ядро, первый слой и второй слой.

Предпочтительно в процессах газового HLPS используют частично пропитанное пространство пор для обеспечения возможности быстрого пропитывания пористой преформы под действием газовой диффузии и насыщения растворенным CO₂ тонких межповерхностных жидких пленок растворителя в порах. Частицы на основе CO₂ слабо растворимы в чистой воде (1,5 г/л при 25°C, 1 атм). Поэтому для обеспечения существенного превращения карбоната должно непрерывно поступать и распределяться по пористой преформе значительное количество CO₂. Применение газовой диффузии обеспечивает резкое (примерно 100-кратное) увеличение длины диффузии по сравнению с диффузией растворимого CO₂ в жидкой фазе за эквивалентное время. ("Handbook of chemistry and physics", ред.: D. R. Lide, главы 6 и 8, 87-е изд., 2006-2007, CRC). Указанное частично пропитанное состояние позволяет достигать высокой степени протекания реакции карбонизации за фиксированный промежуток времени.

Наличие жидкой воды в порах увеличивает скорость реакции, поскольку она необходима для ионизации карбоновой кислоты и частиц кальция. Однако содержание воды должно быть достаточно низким, чтобы газообразный CO₂ мог диффундировать в пористую матрицу до его растворения в водной фазе, связанной с порами. Кроме того, активно растворяющая пористая преформа служит в качестве матрицы для масштабного роста реакционноспособных кристаллов. Следовательно, связующие элементы и матрицы могут быть получены с минимальным искажением и остаточным напряжением. Это позволяет создавать крупные и сложные формы, такие как формы, необходимые для материалов для систем коммуникации и строительных материалов, а также для многих других применений.

Так для достижения требуемого технологического процесса могут быть разработаны различные

комбинации условий отверждения, включая различные температуры и давление реакции, а также продолжительность реакций. В первом иллюстративном варианте реализации в материал-предшественник подают жидкую воду, в которой растворен CO_2 , и процесс отверждения проводят при температуре примерно 90°C и давлении примерно 20 psig (т.е. примерно на 20 psi выше внешнего давления) в течение примерно 48 ч. Во втором иллюстративном варианте реализации вода присутствует в материале предшественника (например, остаточная вода после предыдущей стадии смешивания), и в материал предшественника подают водяной пар (например, для сохранения содержания воды и/или предотвращения потери воды в результате испарения) вместе с CO_2 и проводят процесс отверждения при температуре примерно 60°C и давлении 0 psig (при внешнем атмосферном давлении) в течение примерно 19 ч. В третьем иллюстративном варианте реализации в материал предшественника подают водяной пар вместе с CO_2 и проводят процесс отверждения при температуре примерно 90°C и давлении 20 psig (на 20 psi выше атмосферного давления) в течение примерно 19 ч.

В иллюстративном варианте реализации процесс производства RRT обобщен следующим образом. Требуемые количества силиката кальция (например, синтетического волластонита), песка, крупного заполнителя, воды и химических добавок рассчитывают на основании массы замеса. Указанные ингредиенты перемешивают в бетономешалке (например, в течение примерно от 5 до 10 мин). Смесь медленно выливают в форму, установленную на вибрирующую платформу, и тщательно уплотняют посредством механической вибрации с получением гладкой поверхности. Боковины формы снимают через 1-2 ч после литья. Образец помещают в камеру отверждения/реакционную камеру, где в течение 1 ч температуру повышают от комнатной температуры ($\sim 20^\circ\text{C}$) до 60°C и поддерживают указанную температуру в течение примерно 60 ч при относительной влажности 60%. В то же время под внешним атмосферным давлением закачивают CO_2 с концентрацией 90% для получения композиционного материала, имеющего единообразную, однородную и высокоплотную матрицу.

В некоторых вариантах реализации форма выполнена с возможностью обеспечения одного или более каналов для установки армирующих стержней.

В некоторых вариантах реализации указанный способ дополнительно включает установку в каналы армирующих стержней и заполнение каналов защитным материалом, имеющим pH более примерно 12.

В некоторых вариантах реализации защитный материал содержит портландцементный раствор.

В некоторых вариантах реализации отверждение отлитой смеси выполняют при температуре в диапазоне примерно от 60 до примерно 110°C в течение примерно от 15 до примерно 70 ч в атмосфере пара, содержащего воду и CO_2 и имеющего давление в диапазоне примерно от внешнего атмосферного давления до давления примерно на 30 psi выше внешнего давления.

В некоторых вариантах реализации отверждение отлитой смеси выполняют при температуре в диапазоне примерно от 60 до примерно 100°C в течение примерно от 20 до примерно 60 ч в атмосфере пара, содержащего воду и CO_2 и имеющего давление в диапазоне примерно от внешнего атмосферного давления до давления, примерно на 30 psi выше внешнего атмосферного давления.

В некоторых вариантах реализации отверждение отлитой смеси выполняют при температуре, равной или ниже примерно 60°C , в течение примерно от 15 до примерно 50 ч в атмосфере пара, содержащего воду и CO_2 и имеющего внешнее атмосферное давление.

В некоторых вариантах реализации измельченный силикат кальция содержит измельченный волластонит, а частицы наполнителя содержат крупные частицы и мелкие частицы материала с высоким содержанием диоксида углерода.

В некоторых вариантах реализации частицы наполнителя, содержащие крупные частицы и мелкие частицы, содержат одно или более из следующих веществ: песок, кварц и гранит.

В некоторых вариантах реализации суперпластификатор содержит поликарбоксилат и имеет концентрацию примерно от 1,5 до примерно 3 мас.% относительно жидкой композиции.

В некоторых вариантах реализации композиция в виде частиц содержит примерно 16 мас.% измельченного силиката кальция.

В некоторых вариантах реализации измельченный силикат кальция представляет собой преимущественно измельченный волластонит. В другом аспекте настоящее изобретение относится в целом к железнодорожной шпале, полученной в соответствии со способом, описанным в настоящем документе. В некоторых вариантах реализации железнодорожная шпала имеет плотность примерно от 1900 до 2800 кг/м^3 , прочность на сжатие примерно от 40 до примерно 100 МПа и прочность на изгиб примерно от 4 до примерно 10 МПа. В некоторых вариантах реализации железнодорожная шпала характеризуется улучшенной стойкостью к истиранию по сравнению с обычными бетонными железнодорожными шпалами. В некоторых вариантах реализации железнодорожная шпала характеризуется улучшенной стойкостью к коррозии по сравнению с обычными бетонными железнодорожными шпалами.

RRT могут быть получены так, чтобы соответствовать или превосходить требования к качеству некоторых промышленных стандартов. Например, прочность на сжатие предварительно напряженных RRT согласно настоящему изобретению может быть примерно более 10000 psi, значения коэффициента износоустойчивости могут быть более 590 мин/дюйм (по ASTM C779, процедура C) и износоустойчивость может

быть более 95% после 300 циклов замораживания-оттаивания (по ASTM C666, процедура А).

Размер, форма, количество и размеры каналов, вырезов, обточки могут варьироваться в соответствии с конкретными потребностями. Например, в США стандартная железнодорожная шпала для железнодорожных магистралей имеет размер примерно 9 дюймов в ширину, 7 дюймов в толщину и примерно 8,5 футов в длину. Для коротких подъездных путей размер шпал составляет примерно 6 дюймов на 8 дюймов на 8,5 футов. Для некоторых грузовых и пассажирских путей, в которых используют третью рельсу, шпала может иметь размер 7 дюймов на 9 дюймов на 10 футов или 6 дюймов на 8 дюймов на 10 футов.

В обычных предварительно напряженных бетонных шпалах гидратация цемента представляет собой основную реакцию отвердевания отлитого бетона вокруг напрягаемых арматурных пучков. Гель гидрата силиката кальция (C-S-H) и гидроксид кальция представляют собой главные продукты гидратации. Гель C-S-H представляет собой наиболее важную фазу для нарастании прочности и микроструктуры. По достижении первоначальной прочности на сжатие примерно 4000 psi армирующие пучки высвобождают или отрезают по краям для создания напряжения в бетоне.

При получении RRT согласно настоящему изобретению процесс отвердевания или реакции подразумевает использование расходуемого CO₂, что приводит к получению продукта, поглощающего CO₂, что обеспечивает нейтральность такой технологии в отношении выброса углерода и ее экологическую эффективность. Основная проблема RRT заключается в коррозии стальных или предварительно напряженных стренг. В случае предварительно напряженной бетонной шпалы путем натяжения на бетон обычно прокладывают каналы и заливают их портландцементным раствором, закрывающим углеродистую сталь, что обеспечивает гораздо более низкие значения потенциала полужелеза (НСП), ~-250 мВ, который показывает отсутствие коррозионной активности. Таким образом, RRT согласно настоящему изобретению, предварительно напряженные путем натяжения на бетон, являются защищенными и не подверженными коррозии в такой степени, как обычные бетонные RRT.

В композициях и способах, описанных в настоящем документе в отношении силиката кальция, может быть использован силикат магния вместо или вместе с силикатом кальция.

Связующие элементы, связующие матрицы и композиционные материалы.

А. Связующие элементы.

Как схематически показано на фиг. 1(а) - 1(с), связующий элемент содержит ядро (представленное черной внутренней частью), первый слой (представленный белой средней частью) и второй или инкапсулирующий слой (представленный внешней частью). Первый слой может содержать только один слой или несколько подслоев и может полностью или частично покрывать ядро. Первый слой может существовать в кристаллической фазе, аморфной фазе или их смеси и может быть в непрерывной фазе или в виде дискретных частиц. Второй слой может содержать только один слой или несколько подслоев и также может полностью или частично покрывать первый слой. Второй слой может содержать множество частиц или может быть непрерывной фазой с минимальным содержанием дискретных частиц. Связующий элемент может иметь любой размер и любую правильную или неправильную, твердотельную или полую морфологию в зависимости от предполагаемого применения. Иллюстративные морфологии включают кубы, кубоиды, призмы, диски, пирамиды, полиэдры или многогранные частицы, цилиндры, сферы, конусы, кольца, трубки, серпы, иглы, волокна, нити, хлопья, сферы, субсферы, зерна, виноградины, гранулы, продолговатые формы, стержни, чешуйки и т.д. В общем, как подробнее описано в настоящем документе, связующий элемент получают из реакционноспособных материалов-предшественников (например, частиц-предшественников) в процессе превращения. Частицы-предшественники могут иметь любой размер и форму при условии, что они соответствуют требованиям предполагаемого применения. Процесс превращения, как правило, приводит к получению соответствующих связующих элементов, имеющих такой же размер и форму, что и частицы-предшественники.

Частицы-предшественники могут быть выбраны из любого подходящего материала, который может подвергаться подходящему превращению с образованием требуемых связующих элементов. Например, частицы предшественника могут включать оксиды и неоксидные соединения кремния, титана, алюминия, фосфора, ванадия, вольфрама, молибдена, галлия, марганца, циркония, германия, меди, ниобия, кобальта, свинца, железа, индия, мышьяка, тантала и/или щелочноземельных элементов (бериллия, магния, кальция, стронция, бария и радия). Иллюстративные материалы-предшественники включают оксиды, такие как силикаты, титанаты, алюминаты, фосфаты, ванадаты, вольфраматы, молибдаты, галлаты, манганаты, цирконаты, герминаты, купраты, станнаты, гафнаты, хроматы, ниобаты, кобальтаты, плюмбаты, ферриты, индаты, арсенаты, танталаты и их комбинации. В некоторых вариантах реализации частицы-предшественники включают силикаты, такие как ортосиликаты, соросиликаты, циклосиликаты, иносилкаты, филлосиликаты, тектосиликаты и/или гидрат силиката кальция.

Для некоторых применений в качестве частиц-предшественников могут быть использованы некоторые отходы. Отходы могут включать, например, минералы, промышленные отходы или промышленный химический материал. Некоторые иллюстративные отходы включают минеральный силикат, железную руду, периклаз, гипс, гидроксид железа (II), золу-унос, зольный остаток, шлак, стекло, нефтеносные сланцы, красный шлам, отходы батареек, вторично используемый бетон, шахтные отходы, бумажную

золу или соли из концентрированного обратногоосмотического солевого раствора.

Дополнительные частицы-предшественники могут включать различные типы горных пород, содержащих минералы, такие как известково-силикатная порода, формация Фитча, гнейс Хеврона, слоистый гнейс, средний элемент, аргиллит, кварцит, промежуточные докембрийские осадочные отложения, темноокрашенный полевошпатовый кварцит с небольшими пластами известняка, метаосадочный биотитовый сланец высокого качества, биотитовый гнейс, слюдяной сланец, кварцит, формация Хузака, формация Партриджа, гнейс Вашингтона, девонская, силурийская карстовая формация Гринвейл, формация Осоее Supergroup, метапесчаник, метаграувакка, формация Рэнгели, амфиболиты, кальцитовый и доломитовый мрамор, формация Манхэттена, рыжий и серый биотит-кварц-полевошпатовый гнейс и группа Уотерфорда.

Частицы-предшественники также могут включать магматические породы, такие как андезит, анортит, базинит, бонинит, карбонатит и харнокит, осадочные материалы, такие как, но не ограничиваясь ими, аргиллит, аркоз, брекчия, катаклазит, мел, окаменелая глина, роговик, кремнь, угловато-зернистый песчаник, лигхин, известняк, иловый известняк, песчаник, глинистый и тонкозернистый песчаник, метаморфические материалы, такие как, но не ограничиваясь ими, амфиболиты, эпидиорит, гнейс, гранулит, зеленокаменная порода, контактовый роговик, мрамор, пелит, филлит, кварцит, кристаллический сланец, скарн, аспидный сланец, карбонат талька и тальковая порода, а также другие разновидности горных пород, такие как, но не ограничиваясь ими, адамеллит, аппинит, афанит, бороланит, голубой гранит, эпидиорит, фельзит, кремнь, ганистер, ийолит, жадеитит, жаспроид, кенит, вогезит, ларвикит, личфильдит, луксуллианит, мангерит, минетта, новакулит, пиролит, раппакиви-гранит, ромбен-порфир, шонкинит, таконит, тешенит, тералит и вариолит.

В табл. 1 представлены иллюстративные варианты реализации различных типов химических составов для первого и второго слоев, которые могут быть достигнуты с использованием различных материалов-предшественников. В отношении первого слоя применение различных материалов-предшественников может приводить к получению диоксида кремния, оксида алюминия или диоксида титана. Второй слой также может быть модифицирован выбором материала-предшественника. Например, второй слой может содержать различные типы карбонатов, таких как чистые карбонаты, многокатионные карбонаты, карбонаты с водой или группой OH, слоистые карбонаты с водой или группой OH, анионсодержащие карбонаты, силикатсодержащие карбонаты и минералы, содержащие карбонат.

Таблица 1. Иллюстративные предшественники и инкапсулирующие слои

Исходный материал (предшественник)	Первый слой	Инкапсулирующий слой
Воластонит (CaSiO_3)	С высоким содержанием диоксида кремния	CaCO_3
Фостерит (Mg_2SiO_4)		MgCO_3
Диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)		$(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$
Тальк ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)		$\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=1-5$)
Глаукофан ($\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)	С высоким содержанием оксида алюминия и/или диоксида кремния	MgCO_3 и/или $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$
Пальгорскит ($(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$)		$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Мейонит ($(\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)_3(\text{Cl}_2\text{CO}_3, \text{SO}_4))$)		$\text{Ca}_2\text{SO}_4\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Танзанит ($(\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH}))$)		$\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_8\text{CO}_3$ и/или $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_8\text{CO}_3$, и/или $\text{Ca}_7\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$	С высоким содержанием диоксида титана	$\text{Sr}(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{CO}_3)_2$

Второй слой может быть модифицирован введением дополнительных анионов и/или катионов. Такие дополнительные анионы и катионы могут быть использованы для модификации второго слоя для улучшения его физических и химических свойств, таких как огнестойкость или кислотостойкость. Например, как показано в табл. 2, при сохранении первого слоя как слоя с высоким содержанием диоксида кремния, второй слой может быть модифицирован добавлением в реакционную смесь дополнительных анионов или катионов, таких как PO_4^{2-} и SO_4^{2-} . В результате второй слой может содержать, например, различные фосфаты, сульфаты, фториды или их комбинации.

Таблица 2. Примеры источников катионов/анионов (в дополнение к CO_3^{2-})

Ядро частицы	Первый слой	Источник дополнительных анионов/катионов	Инкапсулирующий слой	Тип карбоната
CaSiO_3	Слой с высоким содержанием диоксида кремния	Фосфаты	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{OH}$	Фосфатсодержащие карбонаты
		Сульфаты	$\text{Ca}_2\text{SO}_4\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Сульфатсодержащие карбонаты
		Фториды	$\text{Ca}_2\text{CO}_3\text{F}_2$	Фторидсодержащие карбонаты
		Фосфаты и фториды	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$	Фторид- и фосфатсодержащие карбонаты
		Источник Mg^{+2} типа хлоридов, нитратов, гидроксидов и т.д.	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Карбонаты нескольких катионов
		Комбинация источников катионов и анионов	$\text{Ca}_5\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)_2\text{Cl}_4(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Карбонатсодержащие минералы, известные с 1992 года

В. Связующая матрица и композиционный материал.

Связующая матрица содержит множество связующих элементов, образующих трехмерную сеть. Связующая матрица может быть пористой или непористой. Степень пористости зависит от многих переменных, которые могут быть использованы для регулирования пористости, таких как температура, конструкция реактора, материал-предшественник и количество жидкости, введенной в процессе превращения. В зависимости от предполагаемого применения может быть задана практически любая степень пористости примерно от 1 до примерно 99 об. %.

Связующая матрица может содержать один или более материалов-наполнителей, которые смешивают с материалами-предшественниками до или во время процесса превращения для получения композиционного материала. Концентрация связующих элементов в связующей матрице может варьироваться. Например, концентрация связующих элементов в объемном выражении может быть относительно высокой, при этом, по меньшей мере, некоторые связующие элементы находятся в контакте друг с другом. Такая ситуация может возникать, если материал наполнителя введен в связующую матрицу, но тип материала наполнителя и/или количество материала наполнителя являются такими, что степень объемного разбавления связующего элемента является относительно низкой. В другом примере концентрация связующих элементов в объемном выражении может быть относительно низкой, при этом связующие элементы более широко диспергированы в связующей матрице, так что лишь некоторые связующие элементы соприкасаются друг с другом, если вообще соприкасаются. Такая ситуация может возникать, если материал наполнителя введен в связующую матрицу и тип материала наполнителя и/или количество материала наполнителя являются такими, что степень разбавления является относительно высокой.

В общем, материал наполнителя может содержать любой из множества типов материалов, которые могут быть введены в связующую матрицу. Материал наполнителя может быть инертным или активным. Инертный материал не подвергается какой-либо химической реакции в процессе превращения и не действует как центр зародышеобразования, хотя он может физически или механически взаимодействовать со связующей матрицей. Инертный материал может включать полимеры, металлы, неорганические частицы, заполнители и т.п. Конкретные примеры могут включать, но не ограничиваются ими, базальт, гранит, вторичный ПВХ, каучук, металлические частицы, частицы оксида алюминия, частицы оксида циркония, частицы углерода, частицы коврового плетения, частицы Kevlar™ и их комбинации. Активный материал химически взаимодействует со связующей матрицей в процессе превращения, подвергаясь всевозможным химическим преобразованиям в процессе превращения, и/или действует как центр зародышеобразования. Например гидроксид магния может быть использован в качестве материала наполнителя и может химически взаимодействовать с растворяющей фазой кальциевого компонента из связующей матрицы с образованием карбоната кальция-магния.

Связующая матрица может составлять практически любую процентную долю композиционного материала. Так, например, связующая матрица может составлять примерно от 1 до примерно 99 об. % композиционного материала (например, объемная доля связующей матрицы может быть меньше или равна примерно 90, 70, 50, 40, 30, 20, 10 об. %). Предпочтительный диапазон объемной доли связующей матрицы составляет примерно от 8 до примерно 90 об. % (например, примерно от 8 до примерно 80 об. %, при-

мерно от 8 до примерно 70 об.%, примерно от 8 до примерно 50 об.%, примерно от 8 до примерно 40 об.%), и более предпочтительный диапазон составляет примерно от 8 до 30 об.%.

Композиционный материал также может быть пористым или непористым. Степень пористости зависит от многих переменных, которые могут быть использованы для регулирования пористости, таких как температура, конструкция реактора, материал-предшественник и количество жидкости, введенной в процессе превращения, а также наличие наполнителя. В зависимости от предполагаемого применения может быть задана практически любая степень пористости примерно от 1 до примерно 99 об.%, (например, меньше или равна примерно 90, 70, 50, 40, 30, 20, 10 об.%). Предпочтительный диапазон пористости композиционного материала составляет примерно от 1 до примерно 70 об.%, более предпочтительно примерно от 1 до примерно 10 об.%, для обеспечения высокой плотности и износостойкости и примерно от 50 до примерно 70 об.%, для обеспечения низкой массы и малой теплопроводности.

Связующие элементы в связующей матрице могут быть расположены друг относительно друга в любой из множества ориентаций. На фиг. 2(a)-2(f) схематично изображена иллюстративная связующая матрица, содержащая связующие элементы волокнистой или пластинчатой формы в различных ориентациях, возможно разбавленные посредством добавления материала наполнителя, как показано промежутками между связующими элементами. Например, на фиг. 2(a) изображена связующая матрица, которая содержит связующие элементы волокнистой формы, расположенные в одномерной (1-D) ориентации (например, выровненные по направлению x). На фиг. 2(b) изображена связующая матрица, которая содержит связующие элементы пластинчатой формы, расположенные в двухмерной (2-D) ориентации (например, выровненные по направлениям x и y). На фиг. 2(c) изображена связующая матрица, которая содержит связующие элементы пластинчатой формы, расположенные в трехмерной (3-D) ориентации (например, выровненные по направлениям x, y и z). На фиг. 2(d) изображена связующая матрица, которая содержит связующие элементы пластинчатой формы в случайной ориентации, где связующие элементы не выровнены по какому-либо определенному направлению. На фиг. 2(e) изображена связующая матрица, которая содержит относительно высокую концентрацию связующих элементов пластинчатой формы, выровненных в 3-D ориентации. На фиг. 2(f) изображена связующая матрица, которая имеет относительно низкую концентрацию связующих элементов пластинчатой формы, которые находятся в случайной ориентации (проникающая сетчатая структура). Композиционный материал, изображенный на фиг. 2(f), достигает порога проникновения благодаря соприкосновению друг с другом значительной доли связующих элементов с образованием непрерывной сети точек соприкосновения от одного конца материала к другому концу. Порог проникновения представляет собой критическую концентрацию, выше которой связующие элементы демонстрируют масштабную взаимосвязанность связующих элементов в упорядоченной, как показано, например, на фиг. 2(e), или случайной ориентации, как показано, например, на фиг. 2(f). Примеры схем описанной взаимосвязанности представлены, например, в публикации Newnham, et al., "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites", Mat. Res. Bull., том 13, с. 525-536, 1978).

Кроме того, может быть достигнута одноуровневая или многоуровневая повторяющаяся иерархическая структура, что приводит к ускорению плотной упаковки, в результате чего среди других потенциально применимых функциональных свойств получают прочный материал. Иерархия описывает то, как структуры образуют схемы в нескольких линейных масштабах. Посредством изменения пористости матрицы и внедрения базовых волокон различных размеров могут быть получены различные типы связующих матриц. Для изготовления различных типов структур с различной взаимосвязанностью могут быть использованы различные типы компонентов в виде частиц и волокон с иерархическими структурами.

Способы получения связующих элементов, связующих матриц и композиционных материалов.

Процесс превращения (отверждения) осуществляют воздействием на материал предшественника реакционноспособной жидкостью. Реагент, связанный с жидкостью, взаимодействует с химическими ингредиентами, из которых состоят частицы-предшественники, и более конкретно с химическими реагентами в периферической части частиц-предшественников. Указанная реакция в конечном итоге приводит к образованию первого и второго слоев.

В некоторых вариантах реализации частицы-предшественники содержат два или более химических элементов. В процессе превращения реагент, содержащийся в жидкости, преимущественно взаимодействует по меньшей мере с первым из химических элементов, при этом реакция между указанным реагентом, содержащимся в жидкости (например, CO_2 и родственными частицами в растворе), и по меньшей мере одним первым химическим элементом (например, кальцием²⁺) приводит к образованию первого и второго слоев, где первый слой содержит производное частицы-предшественника, обычно за исключением по меньшей мере одного первого химического элемента, тогда как второй слой содержит комбинацию (например, CaCO_3) реагента и по меньшей мере одного первого химического элемента. Для сравнения, ядро имеет такой же или почти такой же химический состав, что и частица-предшественник (например, CaSiO_3). Например, периферические части ядра могут отличаться от химического состава частицы-предшественника вследствие селективного выщелачивания определенных химических элементов из ядра. Так, ядро и второй слой имеют по меньшей мере один общий первый химический элемент (например, кальций²⁺) частицы-предшественника, а ядро и первый слой имеют по меньшей мере один общий другой

химический элемент частицы-предшественника (например, Si^{4+}). По меньшей мере один первый химический элемент, общий для ядра и второго слоя, может представлять собой, например, по меньшей мере один щелочноземельный элемент (бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий). По меньшей мере один другой химический элемент, общий для ядра и первого слоя, может представлять собой, например, кремний, титан, алюминий, фосфор, ванадий, вольфрам, молибден, галлий, марганец, цирконий, германий, медь, ниобий, кобальт, свинец, железо, индий, мышьяк и/или тантал. В некоторых вариантах реализации реакция между реагентом в жидкой фазе и по меньшей мере одним первым химическим элементом частиц-предшественников может быть проведена до конца, что приводит к образованию первого слоя, который становится ядром связующего элемента и имеет химический состав, отличный от состава частиц-предшественников, и по меньшей мере одного дополнительного или второго слоя оболочки, содержащего композицию, которая может содержать или не содержать по меньшей мере один первый химический элемент из двух или более химических элементов частиц-предшественников.

А. Газовое гидротермическое жидкофазное спекание.

Связующие элементы могут быть получены, например, посредством способа, основанного на газовом HLPS. В таком способе пористое твердое тело, содержащее множество частиц-предшественников, подвергают воздействию жидкости (растворителя), которая частично насыщает поры пористого твердого тела, что означает, что объем пор частично заполнен водой.

В некоторых системах, таких как системы, образующие карбонаты, полное заполнение пор водой предположительно является нежелательным, поскольку реакционноспособный газ не может диффундировать с внешней поверхности пористого твердого тела ко всем внутренним порам за счет газовой диффузии. Напротив, реагент, представляющий собой реакционноспособный газ, будет растворяться в жидкости и диффундировать с внешней поверхности к внутренним порам в жидкой фазе, что значительно медленнее. Такая жидкофазная диффузия может быть подходящей для превращения тонких пористых твердых тел, но не подходит для пористых твердых тел большей толщины.

В некоторых вариантах реализации газ, содержащий реагент, вводят в частично насыщенные поры пористого твердого тела, и реагент растворяется в растворителе. Затем растворенный реагент взаимодействует по меньшей мере с первым химическим элементом частицы-предшественника с превращением периферической части частицы-предшественника в первый слой и второй слой. В результате реакции содержание растворенного реагента в растворителе уменьшается. В то же время газ, содержащий реагент, продолжает поступать в частично насыщенные поры и обеспечивать дополнительное количество реагента в растворителе. По мере продолжения реакции между реагентом и по меньшей мере первым химическим элементом частиц-предшественников периферическая часть частиц-предшественников превращается в первый слой и второй слой. Наличие первого слоя по периферии ядра в конечном итоге затрудняет последующее взаимодействие путем разделения реагента и по меньшей мере первого химического элемента частицы-предшественника, что приводит к практически полной остановке реакции с получением связующего элемента, имеющего ядро и непрореагировавший центр частицы-предшественника, первый слой по периферии ядра и второй слой, расположенный на первом слое.

Полученный связующий элемент содержит ядро, первый слой и второй слой и имеет в целом больший размер, чем частица-предшественник, заполняя окружающие пористые области пористого твердого тела и возможно связываясь с соседними материалами в пористом твердом теле. В результате могут быть получены продукты с окончательной формой, которая, по существу, имеет такой же размер и геометрию, но более высокую плотность, чем пористое твердое тело. Это является преимуществом по сравнению со стандартными процессами спекания, которые вызывают усадку в результате переноса массы с получением более плотного материала, чем исходный порошковый компакт.

В. HLPS в автоклаве.

В иллюстративном варианте способа HLPS пористое твердое тело, содержащее множество частиц-предшественников, помещают в автоклавную камеру и нагревают. В поры пористого твердого тела в качестве растворителя вводят воду посредством испарения воды в указанной камере. На охлаждающей плите, расположенной над пористым твердым телом, происходит конденсация испаренной воды, которая затем по каплям стекает на пористое тело и просачивается в поры пористого твердого тела, посредством этого частично насыщая поры пористого твердого тела. Однако способ введения воды в указанном примере представляет собой лишь один из нескольких способов доставки воды. Например, вода также может быть нагрета и разбрызгана.

В то же время в камеру в качестве реагента закачивают диоксид углерода, который диффундирует в частично насыщенные поры пористого тела. Попадая в поры, диоксид углерода растворяется в воде, что обеспечивает возможность протекания реакции между частицами-предшественниками и диоксидом углерода с превращением периферических частей частиц-предшественников в первый и второй слои.

По мере протекания реакции между вторым реагентом и первым слоем второй реагент продолжает взаимодействовать с первым слоем, превращая периферическую часть первого слоя во второй слой. Образование второго слоя может быть обусловлено внешним раствором компонента в первом слое, и такой второй слой может быть градиентным слоем, в котором концентрация одного из химических элементов (катионов), образующих второй слой, меняется от высокой к низкой по мере движения от поверхности

ядра частицы к концу первого слоя. Возможно также, что второй слой может иметь градиентный состав, как в случае если слои являются либо аморфными, либо полученными из твердых растворов, имеющих постоянный или переменный состав.

Наличие второго слоя на периферии ядра предшественника в конечном итоге затрудняет дальнейшее взаимодействие путем разделения второго реагента и первого слоя, что приводит к практически полной остановке реакции с получением связующего элемента, имеющего ядро, первый слой на периферии ядра и второй слой на первом слое. Полученный связующий элемент имеет в целом больший размер, чем исходная частица-предшественник, в результате чего заполняет окружающие пористые области пористого твердого тела и связывается с соседними материалами пористого твердого тела. В результате указанный способ обеспечивает возможность получения продуктов с окончательной формой, которая, по существу, имеет такую же геометрию, но более высокую плотность, чем исходное пористое твердое тело. Это является преимуществом по сравнению со стандартными процессами спекания, которые вызывают усадку в результате переноса массы с получением более плотного материала, чем исходный порошковый компакт.

С. Пропитывающая среда.

Пропитывающая среда, которую используют для переноса, по меньшей мере, в часть пористой матрицы, содержит растворитель (например, воду) и реакционноспособные частицы (например, CO_2). Растворитель может быть водным или неводным. Растворитель может содержать один или более компонентов. Например, в некоторых вариантах реализации растворитель может представлять собой воду и этанол, этанол и толуол или смеси различных ионных жидкостей, таких как ионные жидкости на основе алкилзамещенных катионов имидазолия и пиридиния с галогенидными или тригалогеналюминатными анионами. Для упрощения технологического оборудования смачивающие системы являются предпочтительными по сравнению с несмачивающими.

Растворитель должен быть химически инертным в отношении пористой матрицы, хотя растворитель может химически взаимодействовать с реакционноспособными частицами. Растворитель может быть удален многочисленными способами разделения, такими как объемный поток, испарение, сублимация или растворение в промывающей среде, или любым другим подходящим способом разделения, известным специалистам в данной области техники. Более конкретно растворитель представляет собой жидкость при температуре, при которой растворенные реакционноспособные частицы взаимодействуют с пористой матрицей. Указанная температура будет варьироваться в зависимости от конкретных выбранных растворителей и реакционноспособных частиц. Низкие температуры предпочтительны по сравнению с высокими температурами для экономии энергии и упрощения технологического оборудования, т.е. для снижения производственных затрат.

Роль растворителя отличается от известного уровня техники, где использовали реакционноспособные системы, такие как, например, портландцемент, где растворитель, такой как вода, взаимодействует с пористой матрицей с получением продукта, который содержит молекулы растворителя, такие как гидраты металлов или гидроксиды металлов, а также другие продукты осаждения. Независимо от фазы чистых реакционноспособных частиц реакционноспособные частицы растворяются в растворителе в виде нейтральных, анионных или катионных частиц. Например, по меньшей мере одна реакционноспособная частица может представлять собой CO_2 , который является газом при комнатной температуре и который может растворяться в воде в виде нейтрального CO_2 , но может образовывать реакционноспособные частицы, такие как H_3O^+ , HCO_3^- , H_2CO_3 и CO_3^{2-} . Независимо от первоначальной фазы реакционноспособных частиц и растворителя в естественном состоянии пропитывающая среда находится в порах (например, во внутренних пространствах) пористой матрицы в жидком состоянии. Например, для самопроизвольного просачивания пропитывающей среды в пористую матрицу могут быть использованы капиллярные силы. Такой тип смачивания происходит в случае очень малого угла контакта (например, $<90^\circ$) пропитывающей среды. В этом случае среда может частично заполнять (частично насыщать) или полностью заполнять (насыщать) поры. Пропитывание также может происходить таким образом, что некоторые поры являются заполненными, а другие являются пустыми и/или частично заполненными. Возможно также, что пропитанная пористая матрица с градиентами заполнения или насыщения пор может за счет капиллярного течения впоследствии превратиться в равномерно пропитанную матрицу. Кроме того, самопроизвольное смачивание не происходит, если угол контакта пропитывающей среды является большим (например, $>90^\circ$). В таких случаях жидкости не проникают в пористую матрицу в отсутствие внешнего давления. Такой подход уместен, если необходимо откачать пропитывающую среду путем сброса давления (например, реакция может быть инициирована или остановлена с помощью давления).

При пропитывании с помощью самопроизвольного капиллярного течения в порах объемный поток прекращается при заполнении (насыщении) пор. Во время HLPS реакционноспособные частицы взаимодействуют с матрицей с образованием одного или более продуктов в результате различных реакций. Происходит уменьшение содержания по меньшей мере одной из участвующих в реакции частиц во внутренней части пор и, следовательно, в ходе реакции необходимо пополнять их. При полном насыщении пор пропитывающей средой реакционноспособные частицы должны быть перенесены из пропитываю-

шей среды, находящейся за пределами пористой матрицы, через поры матрицы. В невозмущенной жидкости диффузия представляет собой процесс, посредством которого происходит перенос. Так, для некоторых способов HLPS, в которых реакции внутри пор являются быстрыми по сравнению с другими процессами переноса массы, реакция становится ограниченной значительным увеличением толщины пористой матрицы. В таком случае лишь внешняя часть матрицы эффективно взаимодействует с реакционноспособными частицами, а внутренние области пористой массы либо взаимодействуют менее полно, либо совсем не взаимодействуют. Такие типы реакций подходят для получения градиентных микроструктур, в которых концентрации продуктов процесса HLPS выше на внешней части (возле внешних поверхностных областей), чем во внутренней части структуры.

D. Выбор и регулирование процесса.

При медленном протекании реакций с высоким экзотермическим эффектом по сравнению с переносом пропитывающей среды и при термической изоляции матрицы уловленная теплота может увеличивать скорость реакции во внутренней части матрицы, обеспечивая возможность более высокого содержания фазы продукта во внутренней части (т.е. продукта реакции между по меньшей мере одной из реакционноспособных частиц и частью пористой матрицы), чем во внутренней части. В тех процессах HLPS, в которых реакции протекают изотермично со средней скоростью относительно переноса массы пропитывающей среды, диффузия может продолжать доставку реакционноспособных частиц в поры, при этом не будет наблюдаться градиент степени реакции (или концентрации продукта). В таком случае существует незначительная разница химического и/или фазового состава внутренней и внешней части материала монолитной структуры или тела.

Во многих случаях для монолитной структуры тела желательна равномерная в отношении фаз и состава микроструктура. Кроме того, желательно также проводить реакции HLPS за относительно короткий промежуток времени, например, если необходимы крупные монолитные структуры большой толщины для таких применений, как строительство дорог или мостов. Для процессов HLPS желательно найти оптимальное сочетание скорости реакции и переноса массы.

Важна стратегия выбора предшественника и способа введения предшественников, содержащих пропитывающую среду. Предпочтительный выбор предшественников и способа введения пропитывающей среды, по меньшей мере частично, зависит от толщины образца в направлении наименьшей толщины, от временного интервала, считающегося приемлемым для процесса, и от термодинамических и кинетических ограничений, необходимых для экономической целесообразности процесса, таких как температура, давление и состав.

В табл. 3 представлены стратегии выбора предшественника и способа введения. Пористая матрица может быть пропитана напрямую или пористая матрица может быть вакуумирована до проведения любой из последовательностей пропитки, описанных в табл. 3. Описаны способы, в которых в качестве предшественников используют газы, жидкости или твердые вещества. Кроме того, могут быть использованы также фазовые смеси, такие как смеси твердых веществ и жидкостей, газов и жидкостей и газов и твердых веществ. Например, реагент, такой как CO_2 , является газообразным в чистом состоянии, но превращается в частицы раствора, растворенные в воде. Такое явление может возникать в результате газовой диффузии в пористую матрицу и последующей конденсации при столкновении с порой. Такой тип системы предшественника является релевантным, если необходимы микроструктуры с карбонатными фазами. Порядок добавления предшественников (растворителя и реакционноспособных частиц) может влиять на выход реакции и микроструктуру материала.

Таблица 3. Предшественники и способы введения в процессах HLPS

Система	Реакционноспособные частицы	Растворитель	Растворяющийся материал	Способы введения
1)	Газ	Газ		Предварительное смешивание (параллельное введение) двух газов и их введение до более низкой температуры для конденсации одной или более газообразных частиц в матрице, для получения пропитывающего раствора, содержащего реакционноспособные

				частицы и растворитель или конденсации газообразной смеси в матрице посредством охлаждения матрицы или применения пористой матрицы, имеющей поры Кельвина, для конденсации газовой фазы в матрице. Газы также могут быть введены последовательно, где один газ конденсируется до пропитывания или после пропитывания, а другой газ вводят позже для растворения в жидкой фазе. Возможен обратный порядок, но выход реакции может быть снижен.
2)	Газ	Газ	Твердое вещество	Предварительное смешивание растворяющегося твердого вещества с матрицей, затем пропускание предварительно смешанных газов (параллельное введение) и/или диффузия газовой смеси через матрицу с образованием пропитывающего раствора. В предварительную смесь растворяющегося твердого вещества и матрицы газы могут быть введены последовательно. Предпочтительный порядок является таким, чтобы получить газ, растворяющий растворимое твердое вещество, а затем газ, который растворяется сам с образованием реакционноспособных частиц. Приемлемым является обратный порядок, но выход реакции может быть снижен.

3)	Газ	Жидкость	Твердое вещество	Предварительное смешивание растворяющегося твердого вещества с матрицей, затем пропитывание жидким растворителем, затем добавление газа (или наоборот) с получением пропитывающего раствора в порах матрицы. Возможен обратный порядок добавления газа и жидкости, но это может приводить к снижению выхода реакции. или Газ и жидкость могут быть предварительно смешаны в виде раствора, подлежащего введению в предварительную смесь растворяющегося твердого вещества и матрицы, но выход реакции может быть снижен.
4)	Жидкость	Жидкость		Предварительное смешивание (параллельное введение) жидкостей, затем пропитывание матрицы. или Последовательное пропитывание жидкостями матрицы, предпочтительно сначала жидким растворителем, затем жидкостью, обеспечивающей реакционноспособные частицы.
5)	Жидкость	Жидкость	Твердое вещество	Предварительное смешивание растворяющегося твердого вещества с матрицей, затем добавление жидкого растворителя для растворения растворимого твердого вещества, затем добавление жидких

				реакционноспособных частиц (или наоборот) с получением пропитывающего раствора. или Предварительное смешивание растворителя и реакционноспособных частиц в жидких фазах в качестве пропитывающего раствора для введения в предварительную смесь растворяющегося твердого вещества и матрицы.
6)	Жидкость	Газ		Пропитывание матрицы газом и конденсация в матрице в виде жидкости, затем пропитывание матрицы второй жидкостью для смешивания с первой жидкостью в матрице. Возможен также обратный порядок, но он не является предпочтительным из-за возможности низкого выхода реакции. или Предпочтительный способ представляет собой предварительное смешивание газа и жидкости путем конденсации газа и смешивание со второй жидкостью, затем введение раствора в пористую матрицу.
7)	Газ	Жидкость	-	Пропитывание жидкостью, затем введение газа или Предварительное растворение газа в жидкости, затем пропитывание.
8)	Твердое вещество	Твердое вещество		Смешивание твердых веществ с пористой матрицей, затем повышение давления или нагревание с получением пропитывающей жидкости. Одно твердое

				вещество может протекать в другое с образованием жидкой фазы, которая может быть затем удалена промыванием. Могут быть добавлены другие твердые вещества для понижения температуры плавления с образованием жидкой фазы, при условии что она может быть впоследствии удалена.
9)	Жидкость	Твердое вещество		Получение пропитывающего раствора путем растворения твердого вещества в жидкости, затем пропитывание или Предварительное смешивание твердого вещества с пористой матрицей, затем пропитывание жидкостью.
10)	Твердое вещество	Жидкость		Получение пропитывающего раствора путем растворения твердого вещества в жидкости, затем пропитывание или Предварительное смешивание твердого вещества с пористой матрицей, затем пропитывание жидкостью.

В некоторых вариантах реализации растворитель и реакционноспособные частицы могут быть предварительно смешаны с получением пропитывающей среды, а затем в одну стадию введены в матрицу. В других вариантах реализации может быть предпочтительным использовать несколько последовательностей пропитывания. Например, сначала может быть введен предшественник растворителя с последующим пропитыванием реакционноспособными частицами или *vice versa*.

Ни растворитель, ни предшественники реакционноспособных частиц не обязательно должны изначально быть в той же фазе, что и пропитывающая среда, которая находится в порах матрицы. Например, предшественник растворителя может быть паром, таким как вода, которая является газообразной при температурах 100°C или выше при атмосферном давлении и может конденсироваться в жидкость при охлаждении матрицы до температуры ниже 100°C или за счет поверхностной энергии в случае применения пористых матриц с размером пор в кельвиновском диапазоне (менее 100 нм). Если поры являются крупными, то температура повышается так, что газообразные частицы не могут быть термически конденсированы, необходимы небольшие количества пропитывающего раствора, или могут быть другие причины, не рассмотренные в настоящем документе, и может быть желательно получить жидкость в порах с применением растворяющегося соединения. Примеры таких соединений включают борную кислоту, нитрат железа и гидроксид калия. В таком случае пар, такой как вода, может превращать растворимую твердую фазу в порах в жидкость, и в порах может протекать рост кристаллов фазы продукта. Это особенно целесообразно, если пропитывание и диффузия жидкости ограничивает толщину продукта, изготовленного с помощью HLPS. Альтернативно для переноса частиц на гораздо более дальние расстояния с получением внутри пор матрицы пропитывающей среды, необходимой для HLPS, может быть использована диффузия газов.

Для улучшения процесса HLPS и готовых продуктов могут быть введены различные добавки. Добавки могут быть твердыми, жидкими или газообразными в чистом состоянии, но либо растворимыми в фазе растворителя, либо совместно переработанными (например, предварительно смешанными) с пористой матрицей перед их введением в пропитывающую среду. Примеры включают катализаторы зародышеобразования, агенты ингибирования зародышеобразования, кондиционирующие добавки для растворителей (например, смягчающие агенты для воды), смачивающие агенты, несмачивающие агенты, добавки для цемента или бетона, добавки для строительных материалов, добавки для регулирования мор-

фологии кристаллов, катализаторы роста кристаллов, добавки, замедляющие рост кристаллов, pH буферы, регуляторы ионной силы, диспергирующие агенты, связующие агенты, агенты для регулирования реологических свойств, катализаторы скорости реакции, электростатические, стерические, электростерические, полиэлектролитные и вольд-слоиные диспергирующие агенты, защитные агенты, связующие агенты и другие поверхностно-адсорбтивные частицы, кислотные или основные модификаторы pH, газообразующие добавки, жидкости или твердые вещества (например, при нагревании, повышении давления, понижении давления, взаимодействии с другими частицами или при воздействии любых не перечисленных технологических переменных) и биологические или синтетические компоненты (например, служащие для любой из вышеперечисленных функций и/или в качестве растворителя, реакционноспособных частиц или пористой матрицы).

В некоторых вариантах реализации может быть использовано растворимое твердое вещество. Растворимое твердое вещество может быть предварительно смешано с пористой матрицей. Затем предварительная смесь растворителя и по меньшей мере одной реакционноспособной частицы может быть введена в смесь растворимого твердого вещества и пористой матрицы. И растворитель, и по меньшей мере одна реакционноспособная частица в предварительной смеси оба могут быть в газообразной фазе или оба в жидких фазах. В некоторых вариантах реализации в предварительной смеси растворитель может быть жидким, а по меньшей мере одна реакционноспособная частица может быть в газообразной фазе или *vice versa*. Паровой поток газа и воды может быть подан над растворимой солью в пористой матрице для получения пропитывающей среды в жидкой фазе во внутреннем пространстве пористой матрицы. Например, влажный паровой поток газа и воды может служить в качестве растворителя для растворения и ионизации CO_2 . Известно большое количество солей, которые являются растворимыми веществами и могут быть использованы для получения жидких растворов из потока влажного воздуха над поверхностью соли. Выбор подходящей соли зависит от степени влажности воздуха. Некоторые соли могут работать при очень низкой относительной влажности. Примеры растворимых солей включают $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 и NaCl .

Что касается доставки пропитывающей среды, то она может быть доставлена в виде основного объема раствора, который самопроизвольно смачивает пористую матрицу. Существует множество способов доставки указанного раствора. Во-первых, пористая матрица может быть погружена в жидкость. Во-вторых, пропитывающий раствор может быть распылен на пористую матрицу. В пропитывающей системе, если объем пропитывающего раствора больше объема пор пористой матрицы, то диффузия ускоряет реакцию посредством доставки реакционноспособных частиц в полости пор.

Альтернативно поток жидкости (за счет механической конвекции) через пористую матрицу может быть обеспечен с помощью разных способов. Для обеспечения потока жидкой пропитывающей среды через пористое тело могут быть использованы такие способы как поток под давлением, высушивание, электроосмотический поток, магнитоосмотический поток и поток под действием температурного и химического градиентов. Указанный динамический поток обеспечивает непосредственную близость свежего реагента к пористой матрице в отличие от диффузного процесса. Такой подход имеет преимущество, если распределение пор матрицы по размеру обеспечивает возможность достаточно высокой скорости потока жидкости, доставляющей реакционноспособные частицы быстрее, чем диффузный процесс, и является оптимальным, если скорость доставки равна или превосходит скорость реакции для образования продукта. Кроме того, проточная пропитывающая среда особенно применима для реакций с высоким экзотермическим эффектом. Это особенно благоприятно для монолитных структур большой толщины, которые могут создавать внутреннюю теплоту, способную создавать внутреннее давление, достаточное для разрушения монолитной структуры. Существует множество применений, в которых толщина материала превышает его длину. В таких случаях предпочтительна механическая конвекция жидкости, которая может быть обеспечена любыми подходящими способами, известными специалистам в данной области техники. Альтернатива заключается во введении растворителя или реакционноспособных частиц в виде газообразных частиц. Кроме того, для достижения скорости переноса на границе жидкостей и газов могут быть использованы сверхкритические условия. Механическая конвекция газообразных частиц может быть обеспечена с помощью градиента давления вдоль пористой матрицы. Если газ представляет собой реакционноспособные частицы, то жидкий растворитель из заполненных пор может вытекать из них, оставляя на порах пленку растворителя, которая может абсорбировать реакционноспособные частицы газа. Альтернативно частично заполненные поры обеспечивают возможность течения газа в порах, поскольку растворитель абсорбирует часть газа, протекающего через них. В системе могут быть использованы низкие температуры и низкие давления для обеспечения экономической эффективности процесса. Следовательно, процессы, в которых растворитель частично удерживается в порах и способствует диффузии газообразных реакционных частиц, являются предпочтительными по сравнению с процессами, в которых для реакций используют растворимые жидкости, где необходимо высокое содержание продукта. Существует множество конструкций устройств, которые могут обеспечивать эффективный перенос частиц реагента и растворителя в поры. Некоторые из указанных конструкций имеют обычное реакторное оборудование, такое как фильтр-прессы, форсуночные камеры орошения, автоклавы и паровые установки.

Примеры.

Пример 1. Способ получения железнодорожной шпалы, предварительно напряженной путем натяжения на бетон с применением синтетического волластонита.

Пропорции бетонной смеси, использованные для получения указанных образцов, представлены в табл. 4.

Сырьевые материалы: синтетический волластонит (SC-C2), Donghai Golden Resources Industries, Дунхай, Китай, просеянный строительный песок, Stavola Construction Materials, Баунд Брук, штат Нью-Джерси, заполнитель 1/4" и 3/8" измельченная трапповая порода производства компании Clayton Block, Лейквуд, штат Нью-Джерси, добавка Glenium 7500 производства BASF и обычная водопроводная вода.

Таблица 4. Пропорции смешивания (для замеса 450 кг)

Ингредиенты	Масс. %	Количество (кг)
SC-C2	16%	68,35
Просеянный строительный песок	30%	128,15
Заполнитель 1/4"	25%	106,80
Заполнитель 3/8"	29%	123,90
Итого твердых компонентов	94,93%	427,20
Водопроводная вода	5,07%	22,80
Glenium 7500		0,50
Итого жидких компонентов	5,07%	23,30
Итого твердых и жидких компонентов	100%	450,50

На фиг. 4 и 5 соответственно показан вид сбоку и вид в поперечном разрезе образца RRT, полученного в соответствии с иллюстративным вариантом реализации настоящего изобретения. Каналы для пучков арматуры, натягиваемых на бетон, имеют диаметр 1 дюйм (25,4 мм).

Процедура смешивания для RRT.

1) Взвесить и загрузить в бункер планетарного смесителя Sicoma™ (MP 375/250) 106,8 кг заполнителя с размером частиц 1/4 дюйма.

2) Взвесить и загрузить в бункер смесителя 123,8 кг заполнителя с размером частиц 3/8 дюйма.

3) Взвесить и загрузить в бункер смесителя 68,5 кг SC-C2.

4) Взвесить и загрузить в бункер смесителя 128,1 кг просеянного строительного песка.

5) Перемешивать все указанные ингредиенты в смесителе при скорости вращения лопастей 40 об/мин в течение 3 мин с получением сухой смеси.

6) Взвесить и загрузить непосредственно в сухую смесь 227,9 кг водопроводной воды и 0,5 кг Glenium 7500 и перемешивать еще 3 мин с получением влажной смеси.

Процедура литья для RRT.

1) Смазать внутренние поверхности формы (102 дюйма×11 дюймов×9 дюймов) с помощью WD-40 для обеспечения легкого извлечения боковин формы и простого снятия отлитого образца с формы.

2) Вылить влажную смесь в контейнер и перенести ее на вибрирующую платформу, на которую устанавливают форму.

3) Для армирующих стальных стержней, натягиваемых на бетон, создают шесть каналов посредством равномерного распределения стальных труб диаметром 1 дюйм в форме, как показано на фиг. 3.

4) В форму медленно добавляют влажную смесь при включенной вибрации. Форму заполняют 4 слоями, для каждого из которых обеспечивают вибрацию в течение 5 мин.

5) После заливки в форму последнего слоя вибрацию продолжают до достижения очень гладкой поверхности.

6) Форму выдерживают при комнатной температуре (23±2°C) в течение 3 ч. Вынимают трубы, установленные для образования каналов. Затем снимают все 4 вертикальные боковины формы, раскрывая сырую керамическую заготовку. Процедура отверждения - пропаривание при 60°C и внешнем давлении 0 psig Сырую керамическую заготовку поместили в горизонтальный автоклав диаметром 7 футов, дли-

ной 12 футов, который был предварительно нагрет до 60°C. Затем автоклав продували газообразным CO₂, нагретым до 60°C. Дренажные клапаны в верхней и нижней части автоклава оставили в открытом положении для облегчения потока газообразного CO₂ через автоклав. Во время продувания CO₂ использовали вентилятор для перемешивания среды в автоклаве. Через 5 мин поток газообразного CO₂ остановили, закрыли два дренажных клапана и выключили вентилятор. Затем открыли дренажный клапан в верхней части автоклава и возобновили поток газообразного CO₂ еще на 10 мин. Это способствовало выходу более легкого воздуха через верхний дренажный клапан и обеспечило атмосферу в автоклаве почти 100% CO₂. Затем закрыли дренажный клапан в верхней части автоклава, включили вентилятор и отрегулировали давление CO₂ в автоклаве до 0,5 psig. В нижней части реактора обеспечивали циркуляцию воды, предварительно нагретой до 60°C, для создания давления водяных паров в автоклаве. По достижении температуры атмосферы в автоклаве 60°C концентрация газов составила примерно 84% CO₂ и 16% паров H₂O. Сырую керамическую массу отверждали в указанных условиях в течение 65 ч. Отвержденную керамическую массу вынули из автоклава и поместили в промышленную сушильную печь, нагретую до 90°C, для удаления остаточной воды. Степень реакции рассчитывали по увеличению массы в результате реакции. Отвержденная керамическая масса имела степень реакции по меньшей мере 50%. Образцы, вырезанные из отвержденной керамической массы, испытывали на сжатие и истирание.

На фиг. 6 изображен настоящий образец RRT, отлитый и отвержденный по способу, описанному выше.

Испытание стойкости к коррозии.

Образцы в форме призмы размером 11 дюймов×6 дюймов×4,5 дюйма (280 мм×150 мм×115 мм) отлили в соответствии с ASTM G109, используя пропорции смешивания, представленные в табл. 3. Каждый образец имел два слоя арматуры, как показано на фиг. 7. Образцы для испытания коррозии подвергали реакции в автоклаве по способу отверждения, описанному выше. Для каждой серии испытаний использовали минимум 2 образца. Верхний слой призматического образца состоит из одного армирующего стержня, покрытого бетоном толщиной 0,75 дюйма (19 мм), а нижний слой состоит из двух стержней. Два слоя арматуры электрически соединены резистором с сопротивлением 100 Ом. Призматические образцы погружали в 3% (по массе) раствор хлорида натрия на 4 дня и высушивали в течение 3 дней. Указанные циклы продолжали до достижения заданного заряда, измеренного между верхним и нижним армирующими стержнями. Наблюдала значения тока коррозии макроэлемента и потенциала полужлемента (HCP) (по сравнению с медно-сульфатным электродом [SCE]) стержней.

HCP измеряли в двух положениях, А и В, как показано на фиг. 7, для верхней и нижней арматуры, и среднее для двух показаний считали значением HCP для соответствующей арматуры.

Коррозия стали.

Значения HCP, измеренные на образцах в ходе испытания коррозии, составили более -650 мВ для каждой из верхней и нижней арматуры, что свидетельствует о гораздо более высоком уровне коррозионной активности в случае арматуры из простой углеродистой стали. В соответствии со стандартом более отрицательные значения HCP, чем -350 мВ, указывают на вероятность коррозии более 90%.

В случае RRT согласно настоящему изобретению, предварительно напряженных путем натяжения на бетон, каналы заливают материалом с высоким pH, защищающим арматуру и обеспечивающим благоприятные условия для RRT согласно настоящему изобретению. На второй фазе эксперимента для испытания коррозии использовали обычную углеродистую сталь, покрытую портландцементным раствором. Значения HCP для указанных образцов были гораздо ниже примерно -250 мВ, что свидетельствует об отсутствии коррозионной активности в течение периода испытания 100 дней.

Устойчивость к истиранию.

Испытание устойчивости к истиранию образцов, вырезанных из отвержденной керамической массы, выполняли в компании CESARE Inc., штат Колорадо, по ASTM C779, процедура С. Указанное испытание устойчивости к истиранию относится материалам железнодорожных шпал. Полученные коэффициенты износостойкости составили 606, 588 и 526 мин/дюйм для различных замесов. Бетон низкого качества имеет значение коэффициента износостойкости в диапазоне 0-200 мин/дюйм, а образцы превосходного бетона демонстрируют результаты более 350 мин/дюйм. Следовательно, RRT согласно настоящему изобретению обладают превосходной устойчивостью к истиранию для применения в производстве железнодорожных шпал.

При использовании в тексте настоящего описания и прилагаемой формуле изобретения единственная форма включает множественную форму, если из контекста явно не следует иное.

Если не указано иное, все технические и научные термины, используемые в настоящем документе, имеют такое же значение, которое обычно понимается специалистами в данной области техники. Хотя при практическом осуществлении или испытании настоящего изобретения также могут быть использованы любые способы и материалы, аналогичные или эквивалентные тем, которые описаны в настоящем документе, в настоящем документе представлено описание предпочтительных способов и материалов. Способы, описанные в настоящем документе, могут быть осуществлены в любом другом логически возможном порядке помимо конкретного описанного порядка.

Включение посредством ссылки.

В настоящем описании сделаны ссылки и цитаты других документов, таких как патенты, патентные заявки, патентные публикации, журналы, книги, газеты, вебстраницы. Все указанные документы в полном объеме и во всех отношениях включены в настоящий документ посредством ссылки. Любые материалы или их части, которые включены в настоящий документ посредством ссылки, но противоречат описаниям, утверждениям или иному материалу настоящего описания, в явной форме изложенного в настоящем документе, включены лишь до той степени, до которой не существует противоречий между включенным материалом и материалом настоящего описания. В случае противоречий для их разрешения следует руководствоваться настоящим описанием как предпочтительным описанием.

Эквиваленты.

Иллюстративные примеры, описанные в настоящем документе, предназначены для облегчения иллюстрации настоящего изобретения, и они не предназначены, и их не следует толковать как ограничение границ объема настоящего изобретения. Конечно, специалистам в данной области техники из полного содержания настоящего документа станут понятны различные модификации настоящего изобретения и его многие дополнительные варианты, помимо тех, которые показаны и описаны в настоящем документе, включая следующие примеры и ссылки на научную и патентную литературу, цитируемую в настоящем документе. Следующие примеры содержат важную дополнительную информацию, иллюстрацию и руководство, которые могут быть адаптированы для практического осуществления настоящего изобретения в его различных вариантах реализации и эквивалентах.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Железнодорожная шпала, имеющая основную часть вытянутой формы, причем основная часть изготовлена из композиционного материала, содержащего

множество связующих элементов, где каждый связующий элемент содержит ядро, содержащее силикат кальция, внутренний слой, содержащий диоксид кремния, и внешний слой, содержащий карбонат кальция;

частицы наполнителя, содержащие материал на основе SiO_2 или силиката,

при этом множество связующих элементов вместе с множеством частиц наполнителя образуют одну или более связующих матриц и связующие элементы и частицы наполнителя, по существу, равномерно диспергированы в них и связаны друг с другом,

где композиционный материал характеризуется плотностью от 1900 до 2800 кг/м^3 , прочностью на сжатие от 40 до 100 МПа и прочностью на изгиб от 4 до 10 МПа,

железнодорожная шпала характеризуется улучшенной устойчивостью к истиранию по сравнению с обычными бетонными железнодорожными шпалами и коэффициентом износостойкости более 350 мин/дюйм,

основная часть шпалы вытянутой формы имеет один или более продольно расположенных каналов, в которых соответствующим образом расположены один или более армирующих стержней из стали.

2. Железнодорожная шпала по п.1, отличающаяся тем, что поверхность армирующих стержней из стали, контактирующая с основной частью шпалы, покрыта защитным материалом, имеющим pH более примерно 12.

3. Железнодорожная шпала по п.2, отличающаяся тем, что защитный материал содержит портландцементный раствор, залитый в каналы, или представляет собой защитное покрытие, нанесенное на армирующие стержни из стали, выбранное из эпоксидной смолы и цинка.

4. Железнодорожная шпала по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что она является предварительно напряженной или предварительно напряженной путем натяжения на бетон.

5. Железнодорожная шпала по п.1, отличающаяся тем, что частицы наполнителя изготовлены из одного или более из следующих веществ: песок, кварц и гранит.

6. Железнодорожная шпала по п.5, отличающаяся тем, что множество связующих элементов получены в результате химического превращения из предшественника силиката кальция, необязательно содержащего один или более из следующих элементов: алюминий, магний и железо, посредством его взаимодействия с CO_2 в контролируемом процессе гидротермического жидкофазного спекания.

7. Способ получения железнодорожной шпалы, включающий смешивание композиции в виде частиц и жидкой композиции с получением суспензионной смеси, где композиция в виде частиц содержит

измельченный силикат кальция, медианный размер частиц которого составляет от 1 до 100 мкм,

частицы наполнителя, содержащие материал на основе SiO_2 или силиката,

где жидкая композиция содержит воду и необязательно суперпластификатор;

отлив суспензионной смеси в форму, предназначенную для получения железнодорожной шпалы, с образованием основной части шпалы вытянутой формы, имеющей один или более продольно расположенных каналов;

установку одного или более армирующих стержней в один или более продольно расположенных

каналов;

обеспечение отверждения отлитой смеси при температуре в диапазоне от 20 до 150°C в течение от 1 до 80 ч в атмосфере воды и CO₂, имеющей давление в диапазоне от внешнего атмосферного давления до давления на 60 psi выше внешнего давления и имеющей концентрацию CO₂ в диапазоне от 10 до 90%,

где композиционный материал характеризуется плотностью от 1900 до 2800 кг/м³, прочностью на сжатие от 40 до 100 МПа и прочностью на изгиб от 4 до 10 МПа,

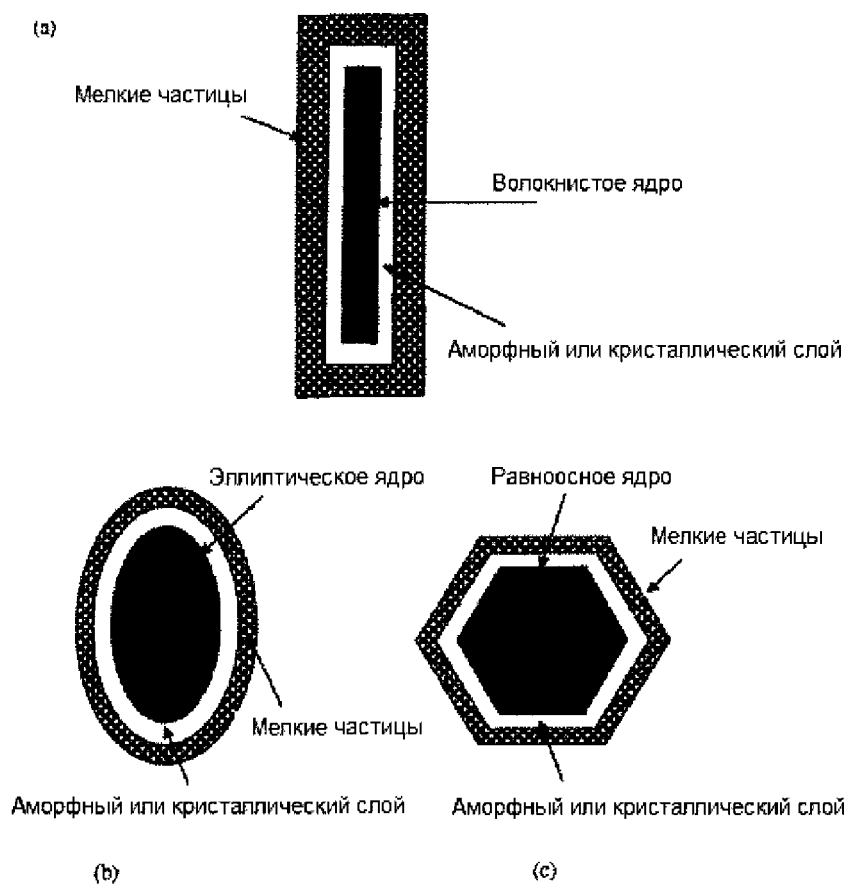
железнодорожная шпала характеризуется улучшенной устойчивостью к истиранию по сравнению с обычными бетонными железнодорожными шпалами и коэффициентом износостойкости более 350 мин/дюйм.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что указанный способ дополнительно включает заполнение каналов защитным материалом, имеющим pH более примерно 12.

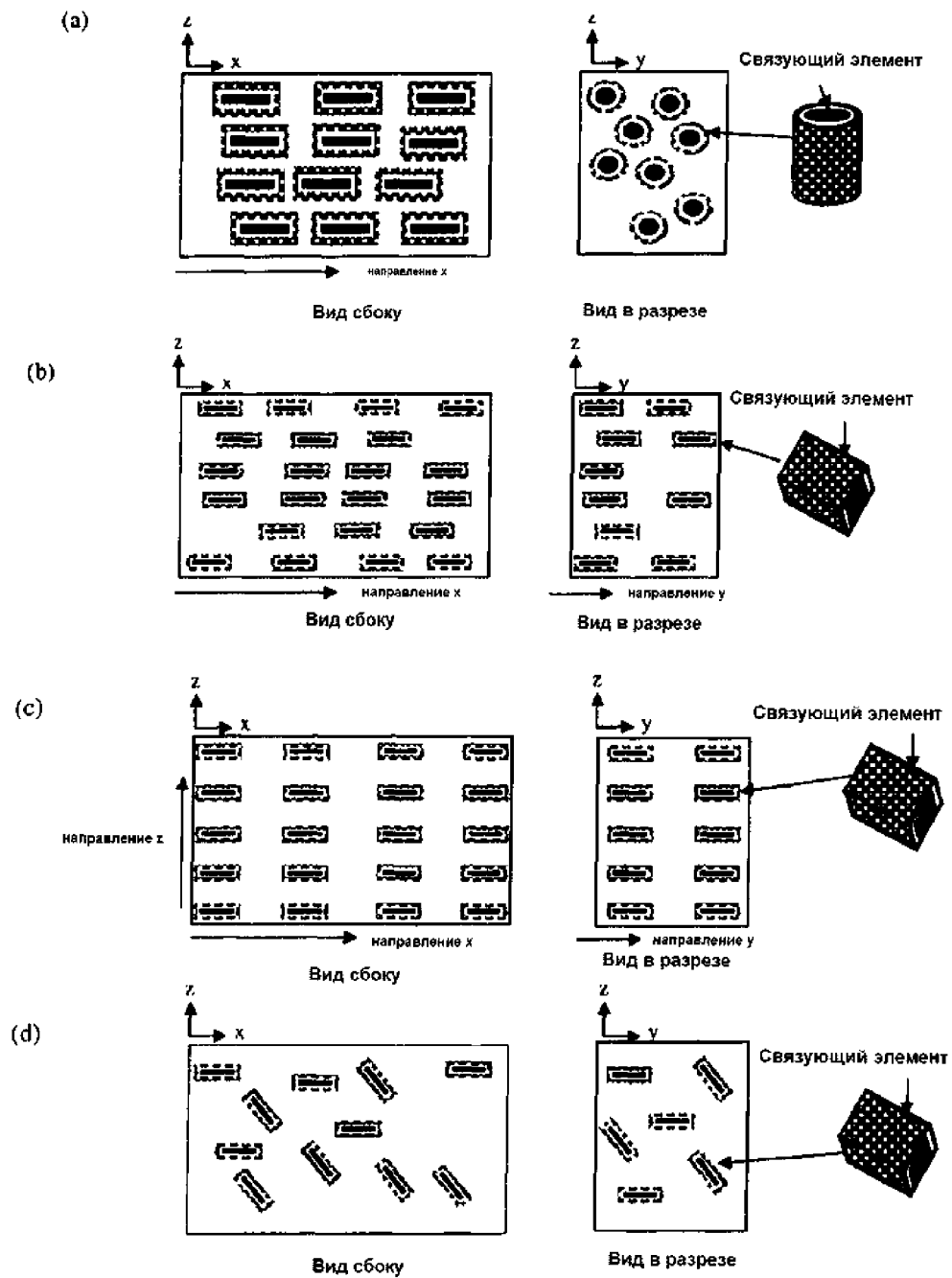
9. Способ по п.8, отличающийся тем, что защитный материал содержит портландцементный раствор или защитный материал выбран из эпоксидной смолы и цинка, нанесен на стальные армирующие стержни.

10. Способ по любому из пп.7-9, отличающийся тем, что измельченный силикат кальция содержит измельченный волластонит.

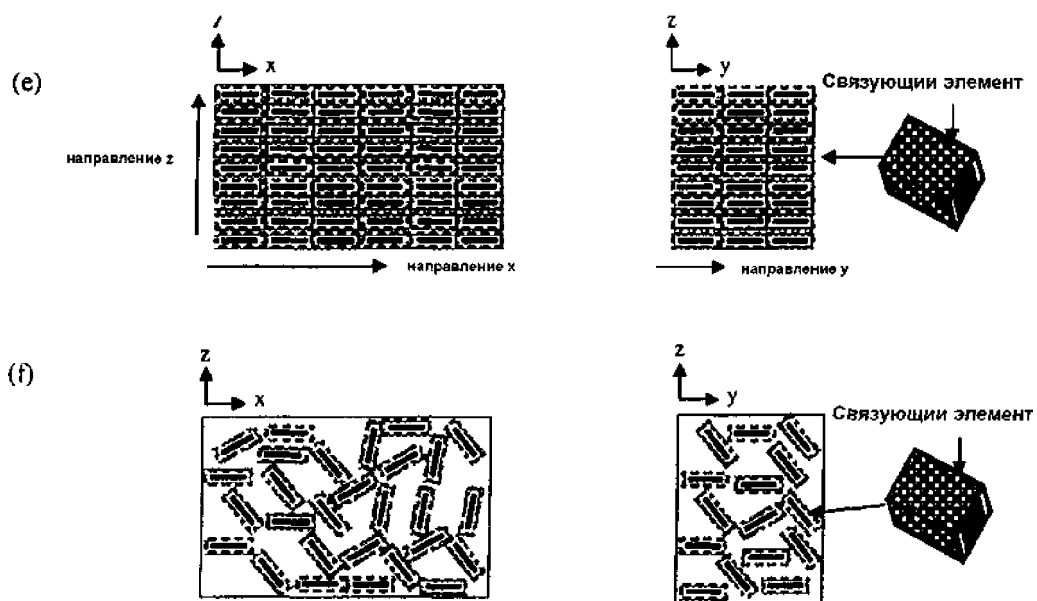
11. Способ по п.7, отличающийся тем, что суперпластификатор содержит поликарбоксилат и имеет концентрацию от 1,5 до 3 мас.% относительно жидкой композиции или указанная композиция в виде частиц содержит 16 мас.% измельченного силиката кальция.



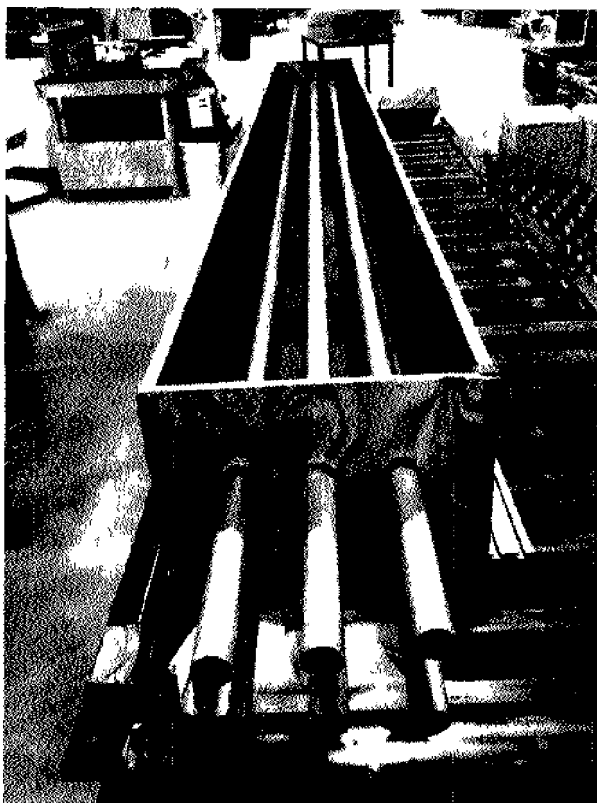
Фиг. 1



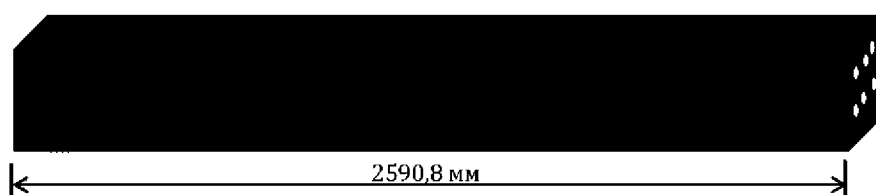
Фиг. 2



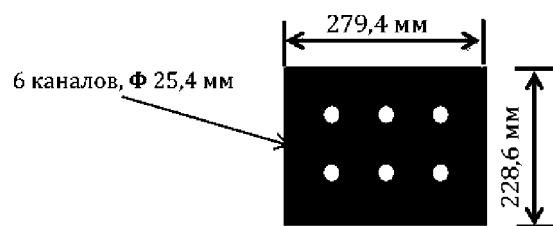
Фиг. 2 (продолжение)



Фиг. 3



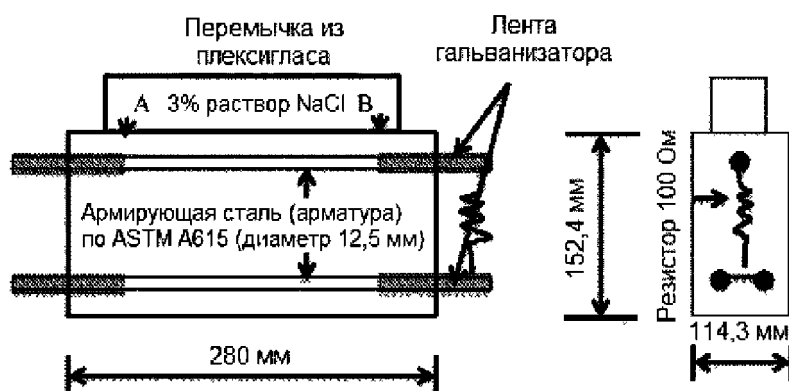
Фиг. 4



Фиг. 5.



Фиг. 6



Фиг. 7

