



¹Tahri, W., PhD student, ²Samet, B., Professor, ³Baklouti, S., Professor, Laboratorial of Industrial Chemistry, University of Sfax, Tunisia, ⁴Pacheco-Torgal, F., Investigator, ⁵Barroso de Aguiar, J., Associate Professor, ⁵Jesus, C., Engineer; C-TAC Research Centre, University of Minho, Guimaraes, Portugal

MECHANICAL PERFORMANCE OF GEOPOLYMERIC MORTARS BASED ON TUNISIAN CALCINED CLAY, FLY ASH AND METAKAOLIN

¹Тахри В., аспирант, ²Самет Б., профессор, ³Баклутти С., профессор; университет Сфакса, Лаборатория промышленной химии, Сфакс, Тунис, ⁴Пачеко-Торгал Ф., исследователь, ⁵Баррозу де Агуар Х., доцент, ⁵Хесус К., инженер; университет Минью, Исследовательский центр С-ТАС, Гимарайнш, Португалия

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТУНИССКОЙ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ ГЛИНЫ, ЗОЛЫ-УНОСА И МЕТАКАОЛИНА

Abstract

Infrastructure rehabilitation represents a multitrillion dollar opportunity for the construction industry. Since the majority of the existent infrastructures are Portland cement concrete based this means that concrete infrastructure rehabilitation is a hot issue to be dealt with. Geopolymers are novel inorganic binders with high potential to replace Portland cement based ones. So far very few studies in the geopolymer field have addressed the rehabilitation of deteriorated concrete structures. This paper discloses results of an investigation concerning the development geopolymeric repair mortars. The mortars are based on Tunisian clay coming from Medenine region, plus calcium hydroxide, sodium silicate and sodium hydroxide. Results show that the geopolymeric mortar has a high compressive strength and a lower unrestrained shrinkage performance as long as partial replacement by metakaolin is carried out. The results also show that Tunisian calcined clay based mortars have hydration products with typical geopolymeric phases.

Key words: *geopolymeric mortars, infrastructure repair, compressive strength, shrinkage, hydration products, clay*

Introduction

Worldwide infrastructure rehabilitation costs are staggering. For example in the USA the needs are estimated to be over 1.6 trillion dollars the next five years [1]. Many of the degraded concrete structures were built decades ago when little attention was given to durability issues [2]. Materials with low durability require frequent maintenance and conservation operations or even its integral replacement, being associated with the consumption of raw materials and energy. The patch repair method is widely used to

Аннотация

Восстановление инфраструктуры требует много-миллионных затрат. Поскольку большая часть строительных объектов возведена с использованием бетона на основе портландцемента, ремонт именно таких сооружений является важнейшим направлением дальнейших исследований. Геополимеры — новые неорганические вяжущие вещества, которые с высокой долей вероятности могут стать альтернативой портландцементу. Немногочисленные исследования геополимеров были посвящены возможности их использования при ремонте поврежденных бетонных конструкций. В данной работе представлены результаты исследований по разработке ремонтных растворов на основе геополимеров. В качестве основного компонента была выбрана тунисская глина из области Меденин с введением в качестве затворителя гидроксида кальция, натриевого жидкого стекла и гидроксида натрия. Результаты исследования показали, что геополимерный раствор обладает высокой прочностью при сжатии и низким уровнем усадки в свободном состоянии (далее усадка) при условии частичной замены глины метакатином. Кроме того, полученные результаты показали, что в растворах на основе тунисской кальцинированной глины продукты гидратации соответствуют стандартным геополимерным фазам.

Ключевые слова: *геополимерные растворы, восстановление инфраструктуры, прочность при сжатии, усадка, продукты гидратации, глина*

Введение

Расходы на восстановление инфраструктуры во всем мире впечатляют. К примеру, в США в течение

restore the original conditions of the concrete structures [3, 4]. Most patch repair mortars fall into two categories, the mortars based on organic binders (epoxy resin or polyester) or those based on inorganic binders like Portland cement. The former are associated with toxic side effects [5] and they are known for its high carbon footprint [6]. Geopolymers are novel inorganic binders with high potential to replace Portland cement based ones [7]. The geopolymerization of alumino-silicate materials is a complex chemical process evolving dissolution of raw materials, transportation or orientation and polycondensation of the reaction products [8–10]. Investigations in the field of geopolymers reveal a third category of mortars with high potential to be used in the field of concrete patch repair. Some authors [11] have shown that concrete specimens repaired with geopolymeric mortar with 1 day curing have higher bond strength than specimens repaired with current commercial repair products after 28 days curing. This is a promising performance because adhesion to the concrete substrate is a crucial property of the repair mortars [12]. This paper presents experimental results of an investigation concerning the development geopolymeric repair mortars based on Tunisian clay. The influence of the partial replacement of Tunisian clay by fly ash and metakaolin on the mechanical performance of the repair mixtures is analyzed.

1. Experimental work

1.1. Material

The clay materials used were from Medenine Region of Tunisia. Previous studies showed that kaolinite is the major mineral and quartz the major impurity in the studied clay [13]. The dried clay fractions were crushed in a crusher apparatus and then sieved to 100 μm mesh. The clay fractions were calcined in a programmable electric furnace (Nabertherm, Mod.LH 60/14) for 6 h at a heating rate of 11.33 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ at the following temperature 700 $^{\circ}\text{C}$. Metakaolin was obtained from Barqueiros (origin company of mining) in Portugal and the fly ash was supplied by Endesa, Spain. **Table 1** gives their composition as detected by X-ray fluorescence (XRF).

Figure 1 shows the results of X-ray diffraction analysis using an ARL 9900 series workstation (Thermal Scientific) with Co-K α radiation (generated at 40 kV, 40 mA), scanning at a rate of 2.4 $^{\circ}/\text{min}$. It is clear (**Fig. 1**) that metakaolin is largely amorphous, with a small quantity of quartz as an impurity phase, and a small amount of residual kaolinite. The fly ash used contains large amounts of quartz phases in addition to the main amorphous phase. **Fig. 2a, 2c** shows the surface morphologies of the fly ash in comparison with the metakaolin (MK).

Table 1. Chemical composition of raw material (%)

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂
Clay	60.8	16.2	2.15	5.87	0.08	0.003	2.38	2.71	–	–
MK	50.5	42.6	2.28	0.157	0.215	2.75	0.241	0.04	0.207	0.807
FA	56.0	26.0	6.6	2.10	1.24	–	0.56	2.35	1.18	–

следующих пяти лет затраты на проведение такого типа работ оцениваются более чем в 1,6 трлн долларов [1]. Многие пришедшие в негодность бетонные здания были построены несколько десятилетий назад, когда вопросам долговечности уделялось недостаточно внимания [2]. Материалы с низкой атмосферной стойкостью требуют частого технического обслуживания, в том числе ремонта или полной замены, что связано с расходом материалов и энергетическими затратами. Для восстановления исходного состояния бетонных конструкций широко используется метод поверхностного ремонта [3, 4]. Большая часть составов, используемых для подобного типа ремонта, делится на две группы: составы на основе эпоксидных или полиэфирных органических вяжущих веществ и составы на основе неорганических вяжущих веществ, таких как портландцемент. Первая группа имеет побочный эффект эмиссии токсичных веществ [5] и высокий уровень выбросов углерода [6]. Геополимеры — это новые неорганические вяжущие вещества, обладающие высоким потенциалом для замены материалов на основе портландцемента [7]. Геополимеризация алюмосиликатных материалов — сложный химический процесс, который включает в себя растворение сырьевых материалов, транспортировку или ориентацию и поликонденсацию продуктов реакции [8–10]. Как показывают исследования, использование геополимеров эффективно при ремонте поверхностей бетонных конструкций. Так, образцы бетона, отремонтированные с использованием геополимерного состава, в возрасте одних суток имеют более высокую прочность сцепления, чем образцы, отремонтированные коммерческими составами в возрасте 28 суток [11]. Это многообещающие показатели, поскольку важнейшей характеристикой составов для поверхностного ремонта является прочность сцепления с бетонным основанием [12]. В данной работе представлены результаты экспериментов по разработке ремонтных геополимерных составов на основе тунисской глины. Кроме того, проведены исследования механических показателей ремонтных растворов при условии частичной замены тунисской глины на золу-унос и метаксаолин.

1. Экспериментальные работы

1.1. Материал

Для экспериментов использовалась глина из области Меденин в Тунисе. Выполненные ранее исследования показали, что основным минералом образцов глины является каолинит, а основной примесью — кварц [13]. Высушенная глина измельчалась и

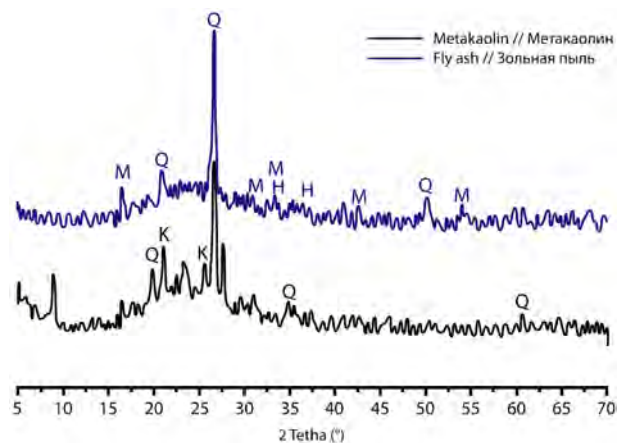


Fig.1. X-rays diffractograms of the MK and the FA

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы метакаолина и золы-уноса

It can be seen that the fly ash mainly consists of spherical particles with smooth outer surfaces. The smooth aluminosilicate spherical particles, also known as cenospheres, are formed as a result of thermochemical transformations of mineral particles during coal combustion process, where the minerals melt to form small droplets, which upon sudden cooling and action of surface tension forces adopt the spherical shape [14]. Also, Fig. 2b revealed the morphology of fly ash (FA).

1.2. Geopolymeric mortar preparation

In order to improve the mechanical performance of the mixtures previously tested [13] the Tunisian clay was partially replaced by fly ash and metakaolin. The percentages of FA were 10% and 15% as well as the percentages of MK were 10%, 15% and 30%. The reference geopolymer mortar named G1R3 was composed by 1264.79 g of calcined clay, 140.53 g of lime (10%), 4215.97 g of sand, 801.91 g of Na_2SiO_3 and 322.29 g of NaOH with an activator/binder mass ratio of 80%. The alkaline solution used was a mixture of aqueous solution of sodium hydroxide 12 M and sodium silicate with bulk density of 1350 kg/m^3 with ratio: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{NaOH} = 2.5$. The sodium hydroxide solution was obtained by dissolving dried pellets of 99% purity in distilled water. The sodium silicate solution had a composition by weight $\text{Na}_2(\text{SiO}_2) \cdot x \cdot y (\text{H}_2\text{O})$ (with $3.19 \leq x \leq 3.53$ and $50\% \leq y \leq 60\%$).

просеивалась через сито с размером ячейки 100 мкм, после чего обжигалась в программируемой электрической печи (Nabertherm LH 60/14) при температуре 700 °C в течение 6 ч. При этом скорость подъема температуры составила 11,33 °C/мин. В работе использовался метакаолин компании Varqueiros (Португалия), а зола-унос была поставлена из Испании. Химический состав применяемых в работе сырьевых материалов определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1).

На рис. 1 представлены результаты рентгеновского дифракционного анализа, проведенного с использованием станции ARL 9900 (производитель Thermal Scientific) с Co-K α -излучением (генерация от источника 40 кВ, 40 мА), при скорости сканирования 2,4 °/мин. В результате анализа установили, что метакаолин имеет аморфную структуру, содержит небольшое количество кварца в качестве примесной фазы и небольшое количество остаточного каолинита. Зола-унос содержит большое количество кварцевых фаз в дополнение к основной аморфной фазе. На рис. 2а, 2с представлена морфология поверхности золы-уноса в сравнении с метакаолином.

Видно, что зола-унос состоит в основном из сферических частиц с гладкими внешними поверхностями. Гладкие сферические алюмосиликатные частицы, известные также как ценосферы, формируются в результате термохимической трансформации минеральных частиц при сгорании угля: минералы расплавляются, образуя маленькие капли, сферическая форма которых обусловлена силой поверхностного натяжения при резком охлаждении [14]. На рис. 2b представлена морфология золы-уноса.

1.2. Приготовление геополимерного раствора

Для улучшения механических показателей ранее исследованных составов [13] тунисская глина была частично заменена золой-уносом и метакаолином. Содержание золы-уноса составляло 10 и 15%, а метакаолина — 10, 15 и 30%. Взятый в качестве образца геополимерный раствор G1R3 был подготовлен из 1264,79 г кальцинированной глины, 140,53 г извести (10%), 4215,97 г песка, 801,91 г метасиликата натрия и 322,29 г гидроксида натрия с соотношением

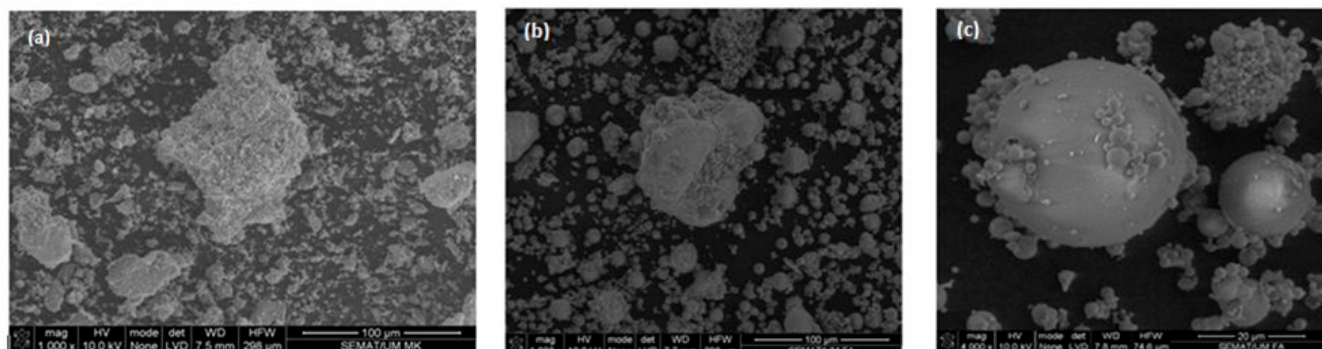


Fig. 2. Scanning electron microscope (SEM) photos of: a — metakaolin ; b, c — fly ash

Рис. 2. Микрофотографии, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ): а — метакаолина; b, c — золы-уноса

The geopolymer mortar (G1R3 with FA/MK mixture and liquid alkaline activator) was mixed thoroughly for 10 min in a mixer and transferred to plastic molds. The molds were covered with a thin plastic film to avoid water evaporation and then kept for 24 h at the ambient atmosphere of the laboratory (24–26 °C). The reported results were the average of three samples for each test.

1.3. Mechanical properties testing

The compressive strength and flexural strength was obtained using 160×40×40 mm prismatic specimens according to EN 1015-11. The modulus of elasticity was determined using cylindrical moulds for the geopolymeric sample with (diameter: 5 cm; length: 10 cm). These specimens were tested after 28 curing days.

1.4. Unrestrained shrinkage testing

Unrestrained shrinkage used prismatic specimens measuring 25×25×250 mm and was determined according to LNEC E389-1993. The specimens are removed from molds 24 h after being mixed and placed, then they are wrapped with Perspex paper. Other authors used aluminum paper, having reported the formation of hydrogen gas bubbles due to a reaction between the aluminum and the alkalis from the mortar [15]. The measurement of shrinkage was carried out on hardened geopolymer cylinder paste samples aged of 1, 7, 14, 21 and 28 days respectively.

1.5. FTIR

The FTIR spectra were acquired in the attenuated total reflectance mode (ATR), between 4000 and 550 cm^{-1} , using a Perkin Elmer FTIR Spectrum BX with an ATR PIKE MIRacle Specimens for FTIR study were prepared by mixing 1 mg of sample in 100 mg of KBr as suggested by Zhang et al. [16]. Spectral analysis was performed over the range 4000–400 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} .

2. Results and discussion

2.1. Mechanical properties

Figure 3 shows the compressive and flexural strength and modulus of elasticity of the new mixtures. The results show that the partial replacement of Tunisian clay by 10 % or even 15 % of fly ash is not advantageous for 28 days compressive strength. The same occurs for flexural strength, although the 15 % fly ash mixture shows a minor increase when compared to the reference mixture. This behavior is related to the low reactivity of fly ash. In the geopolymeric mixtures in which the Tunisian clay was partially replaced by metakaolin an increase in compressive strength is visible only for 15 % and 30 % percentages. This however is not reflected in terms of flexural strength. This may be explained by the different shrinkage performance of the different mixtures just because a higher shrinkage is usually associated to a lower flexural strength. The replacement of Tunisian clays by 15 % and 30 % metakaolin allows for compressive strengths around 30 MPa which are typical

масс активатора/вяжущего вещества 80 %. В качестве щелочного раствора использовалась смесь слабого раствора гидроксида натрия 12 М и силиката натрия с объемной плотностью 1350 кг/м^3 в соотношении: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 / \text{NaOH} = 2,5$. Раствор гидроксида натрия был получен путем растворения высушенных гранул (чистота 99 %) в дистиллированной воде. Раствор силиката натрия имел весовой состав: $\text{Na}_2(\text{SiO}_2)_x \cdot y(\text{H}_2\text{O})$ при $3,19 \leq x \leq 3,53$ и $50 \% \leq y \leq 60 \%$. Геополимерную смесь (G1R3, зола-унос, метаксаолин и жидкий щелочной активатор) тщательно перемешивали в мешалке в течение 10 мин, после чего переливали в пластиковые формы, покрытые тонкой пластиковой пленкой для предотвращения испарения воды. После этого их выдерживали в лаборатории при нормальной температуре (24–26 °C) в течение 24 ч. Приведенные результаты являются усредненными для трех образцов в каждом испытании.

1.3. Определение механических характеристик

Прочность при сжатии и изгибе определяли по EN 1015-11 на образцах 160×40×40 мм, а модуль упругости — на образцах-цилиндрах диаметром 5 см и высотой 10 см, которые испытывались в возрасте 28 сут.

1.4. Определение усадочных деформаций

Усадочные деформации в свободном состоянии (далее — усадочные деформации) определяли на образцах с размерами 25×25×250 мм, испытания проводились в соответствии со стандартом LNEC E389-1993. Образцы извлекались из форм в возрасте 1 сут., после чего обертывались бумагой Perspex. Как показали исследования, при использовании алюминиевой фольги выделялся водород вследствие реакции между алюминием и щелочью в растворе [15]. Усадочные деформации определялись в возрасте 1, 7, 14, 21 и 28 сут.

1.5. Инфракрасная спектроскопия с использованием преобразования Фурье

ИК-спектры были получены на Фурье-спектрометре в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне между 4000 и 550 см^{-1} , с использованием ИК-спектрометра BX от Perkin Elmer с системой НПВО PIKE MIRacle. Образцы для ИК Фурье-спектрометрии были подготовлены путем растворения 1 мг образца в 100 мг бромида калия, по методике, предложенной М. Чжаном и др. [16]. Кроме того, был проведен спектральный анализ в диапазоне 4000–400 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} .

2. Результаты и обсуждение

2.1. Механические показатели

На **рис. 3** приведены экспериментальные данные по прочности при сжатии и изгибе, а также модулю упругости исследованных растворов.

of old OPC reinforced concrete structures and constitute an important compressive strength requirement for repair mortars. The results show that the modulus of elasticity increases slightly with the replacement of Tunisian clay by fly ash. This behavior is not influenced when the fly ash percentage increase from 10 % to 15 %. A higher modulus of elasticity is associated with the replacement of Tunisian clay by metakaolin. This behavior is partially related to the increased in the compressive strength.

2.2. Unrestrained shrinkage

Figure 4 shows the results of unrestrained shrinkage. In the first two days the shrinkage increases very rapidly for the six geopolymers mixtures. The rapid increase of unrestrained shrinkage has to do with the capillary tensions within the gel framework during geopolymerization process [17].

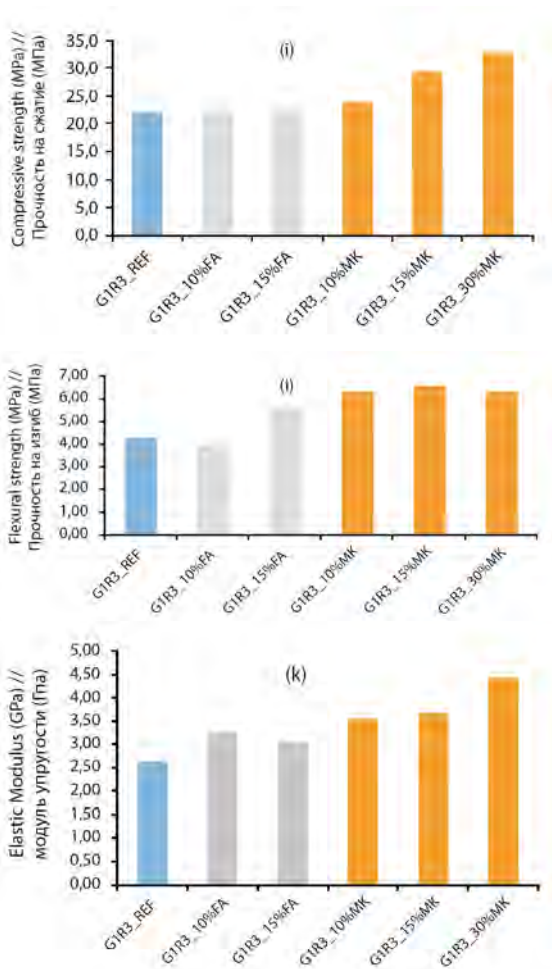


Fig. 3. Compressive strength, Flexural strength : (i), (j) and Elastic modulus : (k) for geopolymeric mortar mixtures with sodium hydroxide concentrations (12 M) and sand/binder mass ratio (R = 3) and with ratio Activator/Binder (R= 80 %) with different percentage of metakaolin and fly ash added to G1R3 after 28 days time of curing

Рис. 3. Прочность при сжатии (i) / изгибе (j) и модуль упругости (k) геополимерных растворов с концентрацией гидроксида натрия (12 M) и соотношением песок/вяжущее (R = 3) и активатор/вяжущее (R = 80 %) с различным содержанием метакАОлина и золы-уноса, добавленных к G1R3, в возрасте 28 сут.

Результаты показали, что замена 10 % или даже 15 % тунисской глины на золу-унос приводит к снижению прочности при сжатии в возрасте 28 сут. Аналогичные результаты были получены и для прочности при изгибе. При этом показатели раствора с 15-процентным содержанием золы-уноса по сравнению с бездобавочным раствором улучшились. Это объясняется низкой реакционной способностью золы-уноса. Для геополимерных растворов, в которых тунисская глина была частично заменена метакАОлином, рост прочности при сжатии отмечался только при введении 15 и 30 % метакАОлина. При этом показатели прочности при изгибе не изменялись. Этот эффект связан с различием усадочных деформаций. Чем выше деформации усадки, тем меньше прочность раствора при изгибе. При замещении 15 или 30 % тунисской глины метакАОлином прочность образцов при сжатии составила около 30 МПа. Такая прочность характерна для бетона на основе портландцемента железобетонных конструкций старых зданий и сооружений, что соответствует требованиям к прочностным показателям растворов. Результаты показали, что модуль упругости незначительно увеличивается при замене тунисской глины золой-уносом. Характеристики изменяются при увеличении содержания золы-уноса в пределах 10–15 %. При замещении тунисской глины метакАОлином модуль упругости увеличивается. Это отчасти связано с увеличением прочности при сжатии.

2.2. Усадочные деформации

На рис. 4 представлена зависимость усадочных деформаций от времени. В течение первых двух суток во всех исследованных геополимерных составах происходил быстрый рост усадочных деформаций. Это связано с капиллярными силами, возникающими из-за формирования гелеобразной фазы раствора в процессе геополимеризации [17].

Предельный уровень усадочных деформаций составил 500–600 единиц микродеформации. Таким образом, этот показатель удалось снизить до ранее достигнутого предельного уровня усадочных деформаций за счет уменьшения в растворе содержания щелочного активатора [13].

При этом максимальные значения усадочных деформаций для растворов с добавкой метакАОлина аналогичны максимальной усадке, полученной другими исследователями [18]. В результате сделан вывод, что растворы с более высокой прочностью при изгибе имеют более низкие усадочные деформации. Кроме того, частичная замена тунисской глины на золу-унос привела к уменьшению данного показателя по сравнению с бездобавочным раствором. По сравнению с составом с добавкой золы-уноса частичная замена глины метакАОлином оказалась наиболее эффективной. Наблюдалась очевидная разница между усадкой раствора с 15 % золы-уноса и с 15 % метакАОлина. В то же время состав с 30 % метакАОлина показал очень низкие усадочные деформации. Поскольку растворы

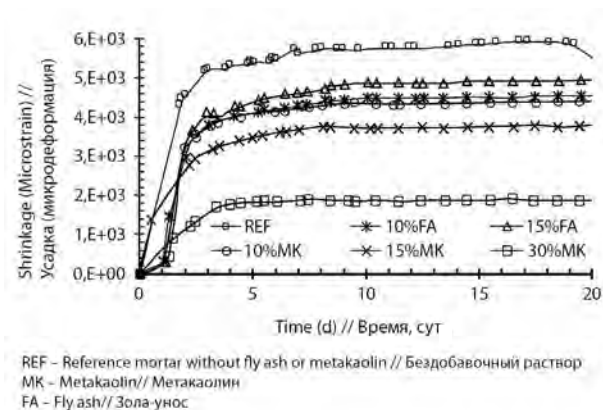


Fig. 4. Shrinkage of the geopolymer mixture as function of curing time, days

Рис. 4. Зависимость усадочных деформаций геополимерного раствора от времени, сут.

The maximum unrestrained shrinkage is around 500 to 600 microstrain. This constitutes a reduction to the previous reported maximum unrestrained shrinkage [13] being due to the reduction of the alkaline activator.

This maximum is similar to the one reported by others [18] based on alkali activated metakaolin. The unrestrained shrinkage results confirm that the mixtures with higher flexural strength have lower unrestrained shrinkage. The partial replacement of Tunisian clay by fly ash also leads to a lower unrestrained shrinkage performance than the reference mixture. Partial replacement by metakaolin out performs fly ash based mixtures. The comparison of the unrestrained shrinkage in 15% fly ash mortar and in 15% metakaolin shows a very relevant difference. When 30% metakaolin is used a very low unrestrained shrinkage is observed. Since mortars required for OPC patch repair require very low unrestrained shrinkage [19] this means that new geopolymeric mortar mixtures based on the partial replacement of Tunisian clay by metakaolin have an acceptable performance concerning this parameter.

3. Hydration products

The FTIR spectra of the hardened Tunisian clay geopolymer mortars are presented in Fig. 5. Strong vibration typical of aluminosilicates can be seen. The peak centered around 975 cm^{-1} shifts to a lower value, and this shift is characteristic of a geopolymerization reaction corresponding to the Si-O-Al and Si-O-Si vibration bands. The band at about 870 cm^{-1} assigned to Si-OH bending vibration. Al-O-Si vibrations corresponding to the absorption bands $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. The absorption peak of 782 cm^{-1} was an indication of the presence of quartz [20]. The absorption band around 1413 and 1433 cm^{-1} is attributed to stretching vibrations of CO_3^{2-} ions confirming the existence of carbonate species [21]. Atmospheric CO_2 enter in geopolymer to reacting with unhydrated sodium to form sodium carbonate. A peak assigned to water appears at 1645 cm^{-1} . These bands decrease in intensity in the geopolymer

на основе портландцемента, необходимые для поверхностного ремонта эксплуатируемых бетонных сооружений, должны иметь минимальные усадочные деформации [19], новые геополимерные растворы с частичной заменой тунисской глины метакаолином имеют допустимые характеристики по данному параметру.

3. Продукты гидратации

ИК-Фурье-спектры геополимерных растворов на основе тунисской глины представлены на рис. 5. Наблюдаются сильные колебания, типичные для алюмосиликатов. Пиковое значение примерно в 975 cm^{-1} сменяется более низким, и этот сдвиг является характерным показателем для реакции геополимеризации, соответствующим области спектра колебаний Si-O-Al и Si-O-Si. Значение 870 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям Si-OH. Колебания Al-O-Si соответствуют полосам поглощения $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Пик поглощения на уровне 782 cm^{-1} указывает на присутствие кварца [20]. Полоса поглощения около 1413 и 1433 cm^{-1} относится к валентным колебаниям ионов CO_3^{2-} , что подтверждает присутствие карбонатов [21]. Атмосферный CO_2 попадает в геополимер, реагируя с негидратированным натрием и образуя карбонат натрия. Пиковый показатель, относящийся к воде, появляется при значении около 1645 cm^{-1} . После окончания твердения интенсивность колебаний полос поглощения геополимерной пасты снижается. Уменьшение полосы OH может соответствовать структуре цеолитов (в кристаллической форме), в которой больше молекул воды, чем минеральных полимеров (в аморфной форме). На рис. 6 показан ИК-спектр модифицированного геополимерного раствора G1R3 с использованием

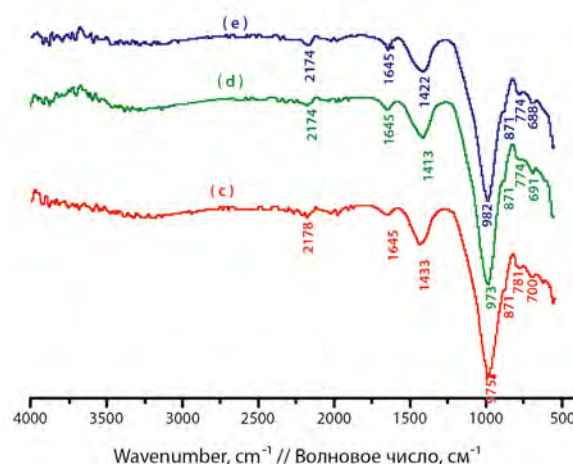


Fig. 5. FTIR spectra of the geopolymer mortar: (c) G1R2: mortar with a binder/sand ratio of 1:2; (d) — G1R3: mortar with a binder/sand ratio of 1:3; (e) G1R4: mortar with a binder/sand ratio of 1:4

Рис. 5. ИК-Фурье-спектры геополимерных растворов: (c) G1R2: раствор с соотношением вяжущее/песок 1:2; (d) G1R3: раствор с соотношением вяжущее/песок 1:3; (e) раствор с соотношением вяжущее/песок 1:4

paste after curing process. The decreasing in the OH bond may be also due to the zeolites structure of zeolites (crystalline phase) that needs more water molecules than the minerals polymers (amorphous phase). Fig. 6 shows the Fourier transform infrared spectra of geopolymers of GIR3 modified mixtures. All FTIR spectra involved in a single band located at 1000 and 1004 cm^{-1} , corresponding to a region assigned for Si-O-Si [22–24]. The presence of the bands located at 776 cm^{-1} and at 692 cm^{-1} are due to the quartz [25]. The small bands appearing at around 1420, 1422 cm^{-1} and at 1489 cm^{-1} are related to the asymmetric stretching of the O-C-O bonds of CO_3^{2-} due to atmospheric carbonation for all geopolymer mortars.

4. Conclusion

This paper presents experimental results of an investigation concerning the development geopolymeric repair mortars based on a Tunisian clay. The influence of the partial replacement of Tunisian clay by fly ash and metakaolin on the mechanical performance of the repair mixtures is analyzed. The following conclusions can be made. The replacement of Tunisian clays by 15 % and 30 % metakaolin allows for compressive strengths around 30 MPa which are typical of old OPC reinforced concrete structures and constitute an important compressive strength requirement for repair mortars. The modulus of elasticity increases slightly with the replacement of Tunisian clay by fly ash and in a higher extension when metakaolin is used. The reduction of the alkaline activator/binder mass ratio to 80 % of the former mixtures led to a relevant reduction in the shrinkage performance. The partial replacement of Tunisian clay by fly ash also leads to a lower shrinkage performance than the reference mixture. Partial replacement by metakaolin outperforms fly ash based mixtures. Since mortars required for OPC patch repair require very low unrestrained shrinkage [19] this means that new geopolymeric mortar mixtures based on the partial replacement of Tunisian clay by metakaolin have an acceptable performance concerning this parameter.

преобразования Фурье. На всех ИК-спектрах видна сплошная полоса при значениях между 1000 и 1004 cm^{-1} , что соответствует области Si–O–Si [22–24]. Полосы у 776 cm^{-1} и у 692 cm^{-1} появляются вследствие присутствия кварца [25]. Небольшие полосы, появляющиеся при 1420, 1422 и 1489 cm^{-1} , относятся к ассиметричной полосе O–C–O валентных связей CO_3^{2-} , возникающей из-за атмосферной карбонизации всех геопалимерных растворов.

4. Выводы

В настоящей статье представлены результаты исследований по созданию ремонтных геопалимерных составов на основе тунисской глины. Кроме того, проведен анализ влияния частичной замены тунисской глины золой-уносом и метакатином на механическую прочность данных составов. На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы: при замещении 15 или 30 % тунисской глины метакатином прочность образцов при сжатии составила около 30 МПа. Такая прочность характерна для бетона на основе порландцемента железобетонных конструкций старых зданий и сооружений, что соответствует требованиям к прочности растворов. При замене тунисской глины золой-уносом модуль упругости увеличился незначительно, а при замене метакатином — существенно. При снижении соотношения масс щелочного активатора и вяжущего вещества в растворе до 80 % наблюдалось соответствующее уменьшение деформации усадки. Частичная замена тунисской глины золой-уносом также привела к уменьшению усадки относительно бездобавочного раствора. По сравнению с составами с золой-уносом частичная замена глины метакатином показала наилучшие результаты. Поскольку растворы для поверхностного ремонта действующих бетонных сооружений должны иметь низкие усадочные деформации [19], новые геопалимерные растворы с частичной заменой тунисской глины метакатином имеют допустимые характеристики по данному параметру.

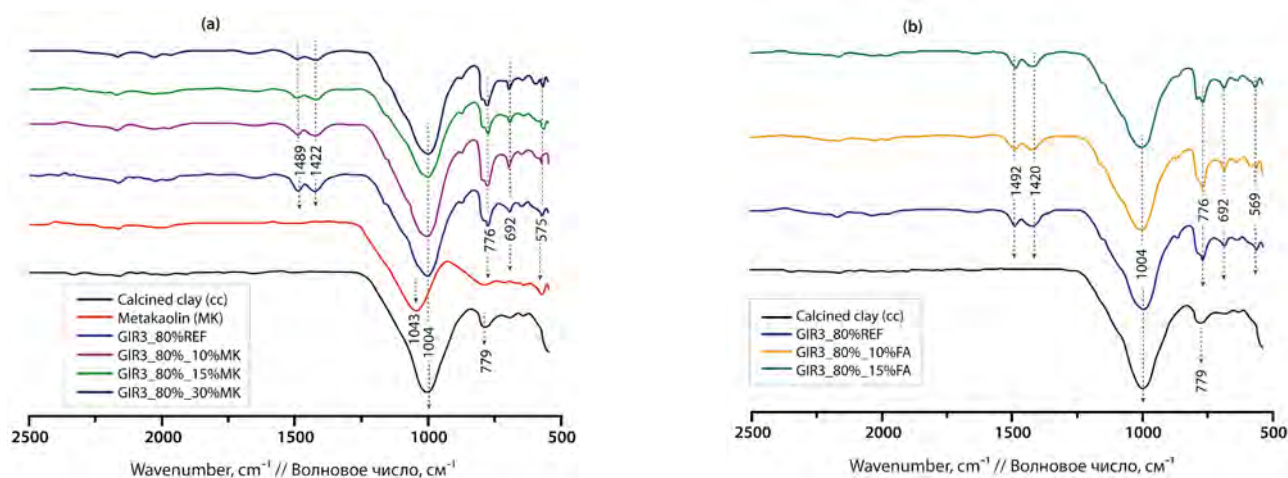


Fig. 6. Fourier transform infrared spectra of geopolymers of GIR3 modified mixtures: (a) metakaolin based; (b) fly ash based

Рис. 6. ИК-Фурье-спектры модифицированных геопалимерных растворов GIR3: (a) на основе метакатиона; (b) на основе золы-уноса

References // Литература

1. *Davalos, J.F.* Advanced materials for civil infrastructure rehabilitation and protection // Seminar at the City College of New York. New York, 2012.
2. *Hollaway, L.C.* Key issues in the use of fibre reinforced polymer (FRP) composites in the rehabilitation and retrofitting of concrete structure / Karbhari V.M. & Lee L.S. (eds). Service life estimation and extension of civil engineering structures // Woodhead Publishing Limited Abington Hall. Cambridge, 2011.
3. *Emmons, P., Vaysburd, A.* Factors affecting the durability of concrete repair: the contractor's viewpoint // Construction and Building Materials. 1994. Vol. 8. P. 5–16.
4. *Emmons, P., Vaysburd, A.* Total system concept — necessary for improving the performance of repaired structures // Construction and Building Materials. 1996. Vol. 10. P. 69–75.
5. *Pacheco-Torgal, F., Fucic, A., Jalali, S.* Toxicity of Building Materials // Woodhead Publishing Limited Abington Hall Cambridge, UK, 2012.
6. *Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J., Jalali, S. et al.* Eco-efficient concrete. Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK, 2013.
7. *Van Deventer, J., Provis, J., Duxson, P.* Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement // Minerals Engineering. 2012. Vol. 29. P. 89–104.
8. *Pacheco-Torgal, F., Gomes, J., Jalali, S.* Alkali — activated binders: a review. Part 2: About materials and binders manufacture // Construction and Building Materials. 2008. Vol. 22. P. 1315–1322.
9. *Li, C., Sun, H., Li, L.* A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements // Cement and Concrete Research. 2010. Vol. 40. P. 1341–1349.
10. *Pacheco-Torgal, F., Abdollahnejad, Z., Miraldo, S. et al.* An overview on the potential of geopolymers for concrete infrastructure rehabilitation // Construction and Building Materials. 2012. Vol. 36. P. 1053–1058.
11. *Pacheco-Torgal, F., Gomes, J., Jalali, S.* Adhesion characterization of tungsten mine waste geopolymeric binder. Influence of OPC concrete substrate surface treatment // Constr. Build. Mater. 2008. Vol. 22. P. 154–161.
12. *Khan, M., Almusallam, T., Alsayed, S. et al.* Bond characteristics of substrate concrete and repair materials // Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting III — Proceedings of the 3rd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, ICCRRR 2012, 1041–1045, 2012.
13. *Tahri, W., Samet, B., Pacheco-Torgal, F. et al.* Shrinkage and mechanical of geopolymeric mortars based on calcined clay // Special issue for International Congress on Materials & structural Stability, Rabat, 2013. Vol. 4.
14. *Anshits, N.N., Mikhailova, O.A., Salanov, A.N. et al.* Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia). Fuel. 2010. Vol. 89. P. 1849–1862.
15. *Brinke, C., Scherrer, G.* Sol science. The physics and chemistry of sol — gel processing. San Diego: Academic Press, 1990.
16. *Zhang, M., Wruck, B., Graeme-Barber, A. et al.* Phonon-spectroscopy on alkali-feldspar: phase transitions and solid solutions // American Mineralogist. 1996. Vol. 81. P. 92–104.
17. *Pinto, A.T.* Metakaolin alkali-activated based binders. PhD Thesis, University of Minho. Portugal, 2004.
18. *Cusson, D.* Durability of concrete repaired concrete structures // Failure, Distress and Repair of Concrete Structure/ Delatte, N. (ed), Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, 2009. P. 297–321.
19. *Pacheco-Torgal, F., Domingos, M., Ding, Y. et al.* Composition, strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars // Construction and Building Materials. 2011. Vol. 25. P. 3732–3745.
20. *Lin, X. et al.* In-situ synthesis of NaY zeolite with coal-based kaolin // J Nat Gas Chem. 2003. Vol. 12. P. 63–70.
21. *Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A.* Mid-infrared spectroscopic studies of alkali activated fly ash structure // Microporous Mesoporous. 2005. Vol. 86. P. 207–214.
22. *Phair, J. W., Van Deventer, J. S. J.* Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers // Int. J. Min. Process. 2002. Vol. 66 (1–4). P. 121–143.
23. *Lazarer, A.N.* Vibrational Spectra and Structure of silicates. Consultants Bureau, New York; London, 1972.
24. *Nakamoto, K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds wiley. Chichester, 1997.
25. *Criado, M., Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A.* Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. Vol. 106. P. 180–191.