

На правах рукописи



ХАММАДИ Мустафа Абдул Маджид Хамид

**МЕТОД МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ
НАНОРАСТВОРОМ**

Специальность: **05.23.05** – **Строительные материалы и изделия**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщения императора Александра I»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Сватовская Лариса Борисовна
Официальные оппоненты: **Грызлов Владимир Сергеевич**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Череповецкий государственный университет», кафедра строительства,
заведующий;

Козин Пётр Александрович,
доктор технических наук, профессор,
ФГКВУ ВПО «Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского»,
(г. Санкт-Петербург), кафедра
«Специальные сооружения ракетно-космических комплексов», профессор

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет), г. Челябинск

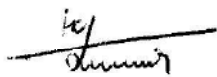
Защита диссертации состоится 10 февраля 2015 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д **212.223.01** при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» по адресу: 190005, г. Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., д. 4, зал заседаний диссертационного совета (аудитория 219).

Тел./Факс: (812) 316-58-72; E-mail:rector@spbgasu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» и на сайте www.spbgasu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук,
профессор



Казиков Юрий Николаевич

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы связана с необходимостью разработки научно-обоснованных технологических и технических решений по повышению уровня строительно-технических свойств бетонов на цементной основе. Так, пенобетоны используются в малоэтажном строительстве, которое интенсивно развивается во всех странах, включая Ирак. Однако, уровень достигаемого качества изделий часто оказывается недостаточным, поэтому целесообразно использовать методы модифицирования, доступные жителям любых районов на территории Ирака. Одним из таких методов модифицирования может быть метод поглощения пенобетоном в процессе естественного твердения нанораствора. Особенности метода модифицирования цементных бетонов, поглощающих нанораствор, посвящена предлагаемая работа.

Степень разработанности темы исследования. Теоретическими основами стали труды ученых России и Ирака в области теории и практики цементных бетонов с использованием нанорастворов (Петербургская, Московская, Белгородская и Багдадская научные школы – профессора Сычев М.М., Пухаренко Ю.В., Комохов П.Г., Лесовик В.С., Грызлов В.С., Козин П.А., Сватовская Л.Б., Соловьева В.Я., Сычева А.М. и др.)

Цель и задачи исследования.

Цель работы состояла в исследовании и разработке метода модифицирования цементных бетонов раствором кремнезоля.

Основная идея работы предполагала возможность повышения уровня свойств бетона путем использования двух самопроизвольных процессов: поглощения водного раствора кремнезоля твердеющими цементными бетонами как капиллярно-пористыми телами образования при таком поглощении за счет реакции с составляющими цементного камня дополнительного количества гидросиликатов, способствующих росту прочности и улучшению других соответствующих этому параметру свойств.

Основными задачами работы являются:

- 1) обоснование метода модифицирования бетона с использованием самопроизвольного явления поглощения при твердении раствора кремнезоля и его взаимодействия с составляющими цементного камня;
- 2) введение количественного параметра поглощения кремнезоля твердеющими цементными бетонами;
- 3) определение рациональных параметров метода модифицирования бетонов поглощением кремнезоля;
- 4) исследование строительно-технических свойств бетонов, полученных с использованием поглощения при твердении раствора кремнезоля;
- 5) обоснование физико-химическими и электронно-микроскопическими методами особенностей процессов и структуры камня, возникающей при поглощении;
- 6) проведение опытно-промышленной проверки полученных результатов и их эколого-экономический анализ.

Объект исследования – пенобетоны разной средней плотности и мелкозернистый бетон средней плотности D2000.

Предмет исследования – метод модифицирования цементных бетонов и особенности достигаемых свойств при поглощении нанораствора при твердении бетона на примере кремнезоля.

Научная новизна работы

1. Предложен метод модифицирования цементных бетонов разной плотности путём поглощения в процессе твердения раствора кремнезоля; установлено физико-химическими и инструментальными методами, что процесс взаимодействия кремнезоля с продуктами гидратации портландцемента сопровождается образованием гидросиликатов.

2. Определены рациональные параметры осуществления модифицирования бетонов растворами кремнезоля; установлено, что наилучшие результаты по свойствам бетонов достигаются, если концентрация раствора кремнезоля соответствует 1,5 % и время начала воздействия – трехсуточному возрасту твердения; выдержка в растворе соответствует 10 часам.

3. Предложена количественная характеристика степени поглощения кремнезоля – емкость поглощения C , кг/м³, которая зависит от средней плотности бетона и расхода цемента; рассчитано в первом приближении количество гидросиликатов кальция, соответствующее емкости поглощения.

4. Определены физико-механические свойства бетонов, полученных методом модифицирования путем поглощения кремнезоля в процессе твердения; установлено, что повышение строительно-технических свойств модифицированных бетонов при равной плотности и расходе цемента связано со значением величины емкости поглощения.

5. Определены методом электронной микроскопии параметры, характеризующие изменения структуры при поглощении кремнезоля; определено также, что образующиеся гидросиликаты кальция отличаются игольчатой морфологией и прорастают внутрь пор.

Методологической основой диссертационного исследования послужили основные современные положения теории и практики строительного материаловедения, а также исследования при помощи рентгенофазового, дифференциально-термического и электронно-микроскопического методов анализа.

Область исследования соответствует требованием паспорта научной специальности ВАК 05.23.05 – Строительные материалы и изделия, п. 3. «Разработка новых энергосберегающих и экологически безопасных технологических процессов и оборудования для получения строительных материалов и изделий различного назначения», и п.5. «Разработка методов повышения стойкости строительных изделий и конструкций в суровых условиях эксплуатации».

Практическая ценность работы

1. Установлено, что с использованием метода модифицирования бетонов путем поглощения кремнезоля возможно повысить класс пенобетонов и мелкозернистых бетонов.

2. Установлено, что с использованием метода модифицирования путем поглощения кремнезоля возможно уменьшение водопоглощения бетонов от 37,7 % до 79,5 % и уменьшение усадки от 69 до 82 %.

3. Показано, что с использованием метода модифицирования путём поглощения кремнезоля возможно повысить морозостойкость до F25; F35; F50; F400 для пенобетона средних плотностей D400, D500, D600 и мелкозернистого бетона D2000 соответственно, водонепроницаемость W2 для пенобетона средней плотности D600 и до более, чем W6 для бетона средней плотности D2000.

4. Определено, что предложенный метод модифицирования бетонов приводит к снижению стоимости изделий при сохранении расходов материалов или снижению расхода цемента и соответственно материалов (материалоемкости и топлива), что соответствует позициям экологической безопасности.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных межвузовских научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Транспорт: проблемы, идеи, перспективы (Неделя науки)» (Санкт-Петербург, ПГУПС, 2012, 2013), на IX Международной научно-практической конференции «Технические средства противодействия террористическим и криминальным взрывам» (г. Санкт-Петербург, СПбГУ ГПС МЧС, 2013), на Международном студенческом симпозиуме «Россия в мировой экономике: тенденции и возможности» (Санкт-Петербург, ПГУПС, 2013), на Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы обеспечения функционирования и развития наземной инфраструктуры комплексов систем вооружения» (г. Санкт-Петербург, ВКА им. А.Ф. Можайского, 2014), на ежегодной школьной научно-практической конференции с иностранным участием «Первые шаги в науку» (Санкт-Петербург, ГБОУ СОШ №653, 2014), на научно-технической конференции «Транспорт: проблемы, идеи, перспективы (Неделя науки – 2014)» (Санкт-Петербург, ПГУПС, 2014) с присвоением диплома за первое место, на I-й Международной заочной интернет конференции «Инновационные технологии в строительной деятельности и геоэкологии», Москва 2014 г.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 16 печатных работах, общим объемом 13,5 п. л., лично автором более 2,7 п. л., в том числе 7 работ опубликовано в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, утвержденный ВАК РФ, а также две монографии (в соавторстве).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы, включающего 100 наименований, 8 приложений; общий объем диссертации составляет 150 страниц машинописного текста. В работе 78 рисунков и 32 таблицы.

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы проблема, цель и задачи исследований, научная и практическая значимости работы.

В первой главе приведен анализ основных процессов проходящих при твердении цементных бетонов в зависимости от условий, а также дана характеристика образующих фаз.

Во второй главе приведены экспериментальные исследования, позволяющие определить параметры метода модифицирования бетонов разной средней плотности с использованием поглощения кремнезоля. При этом исследовались зависимости и особенности получения бетонов в методе модифицирования от разных технологических факторов.

В третьей главе приведены физико-химические исследования процессов поглощения кремнезоля во взаимосвязи с фазовым составом цементного камня. В исследовании применялись методы рентгенофазового, дериватографического и ИК-спектральных методов анализов.

В четвертой главе приведены исследования физической структуры образцов цементных бетонов разной средней плотности, полученных методом модифицирования кремнезолом. В исследовании применены методы электронной микроскопии, а также рентгеновского микроанализатора.

В пятой главе приведены результаты экономической, экологической и опытно-промышленной апробации полученных выводов, а также анализ затрат на получение бетонов методом модифицирования в сравнении с контрольным образцом.

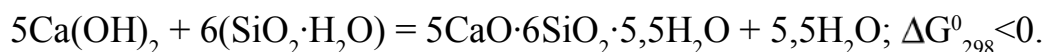
В приложении приведены акты лабораторных и производственных испытаний.

II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ДИССЕРТАЦИИ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Предложен метод модифицирования цементных бетонов разной плотности путем поглощения в процессе твердения раствора кремнезоля; установлено физико-химическими и инструментальными методами, что процесс взаимодействия кремнезоля с продуктами гидратации портландцемента сопровождается образованием гидросиликатов.

В настоящей работе для повышения уровня строительно-технических свойств цементных бетонов предложен метод их модифицирования, который заключается в поглощении капиллярно-пористыми материалами раствора кремнезоля в процессе твердения. При этом объектом исследования служили неавтоклавные пенобетоны естественного твердения средней плотности D400, D500, D600 и мелкозернистые бетоны D2000.

В основе метода поглощения раствора кремнезоля лежат два самопроизвольных явления – физическое в виде капиллярного подсоса, который характерен для цемент-содержащих материалов как капиллярно-пористых тел, и химический процесс взаимодействия раствора кремнезоля с составляющими цементного камня – гидросиликатами и гидроксидом кальция. Термодинамический расчет показал, что наиболее отрицательное изменение значения ΔG_{298}^0 оказалось для реакции:



Возможность химического взаимодействия твердеющего бетона и раствора кремнезоля подтверждена физико-химическими исследованиями. По данным

рентгенофазного анализа в присутствии кремнезоля происходит снижение линии $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что говорит о связывании этой фазы; этот же вывод подтвердил дериватографический и ИК – спектральный методы анализа.

2. Определены рациональные параметры осуществления метода модифицирования бетонов раствором кремнезоля; установлено, что наилучшие результаты по свойствам бетонов достигаются, если концентрация раствора кремнезоля соответствует 1,5 %, время начала воздействия – трёх-суточному возрасту твердения, а выдержка в растворе соответствует 10 часам.

Уже отмечалось, что в качестве объектов исследования были выбраны пенобетоны средней плотности D400, D500, D600 и мелкозернистый бетон D2000. В табл. 1 представлены составы пенобетонных смесей.

Цемент М500 ДО-Н (Пикалёвский) соответствует ГОСТ 10178–85, 30515–97, и стандарту (№5) 1984 г. для Ирака; песок, используемый в работе, соответствует требованиям ГОСТ 8736–97 для России и стандарту (№ 45) 1984 г. для Ирака.

Таблица 1

Составы исходных бетонных смесей

Марка по средней плотности пенобетона, кг/м ³	Расход материалов на 1 м ³ бетона, кг				Расплав по Суттарду, см
	Цемент, марка 500	Песок	Вода, л	Пенообразующая добавка, л	
D400	310	–	150	0,80	24
D500	350	60	160	0,70	24
D600	350	160	175	0,65	24

Для мелкозернистого бетона D2000 – расход цемента М500–500 кг/м³, песка – 1500 кг/м³, воды – 275 л., о.к 2 см.

В дальнейшем производились систематические исследования метода поглощения, при которых образцы помещались в раствор кремнезоля на глубину 1 см в разные сроки твердения. Опыты проводились на модельном растворе кремнезоля, полученном на катионообменной колонке из раствора Na_2SiO_3 а также на промышленном растворе кремнезоля, который имел следующий состав: SiO_2 – 30,5 %, Na_2O – 0,35 %, рН – 10,2, плотность – 1,205 г/см³, вязкость – 6,8 мПа·с, размер частиц – 12 нм.

Промышленный раствор кремнезоля разбавлялся до разных концентраций, помещался в ванну, в которую далее погружались образцы (рис. 1).

Контроль поглощения проводился по достижению образцами разной плотности постоянной массы (рис. 2, средняя плотность пенобетона D600).

Было определено (см. рис. 2), что 10 часов – достаточное время для насыщения. Далее были определены концентрационная зависимость раствора кремнезоля, времени предварительного твердения образцов перед поглощением по критерию достигаемой в возрасте 28 суток естественного твердения прочности при сжатии. Концентрационная зависимость прочности образцов на растяжение при изгибе и при сжатии в возрасте 28 суток, МПа/ % показана в табл. 2 и 3.

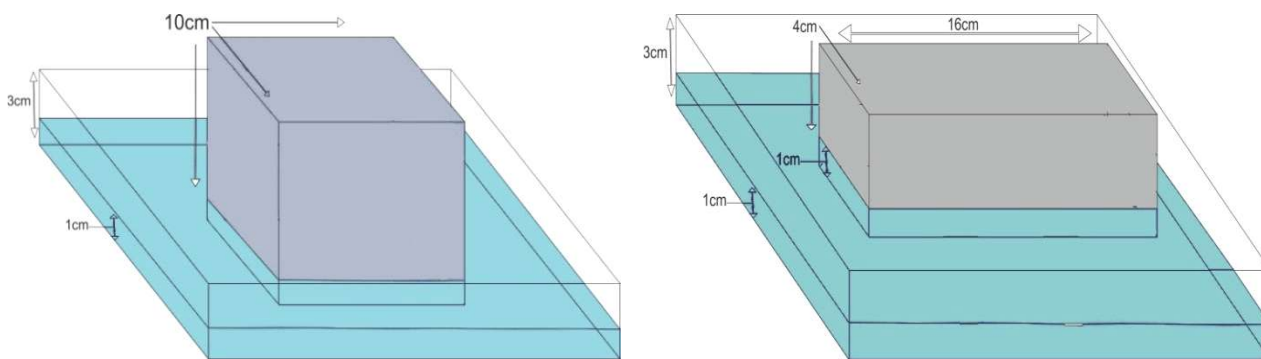


Рис. 1. Схема проведения эксперимента по поглощению образцами бетонов раствора кремнезоля

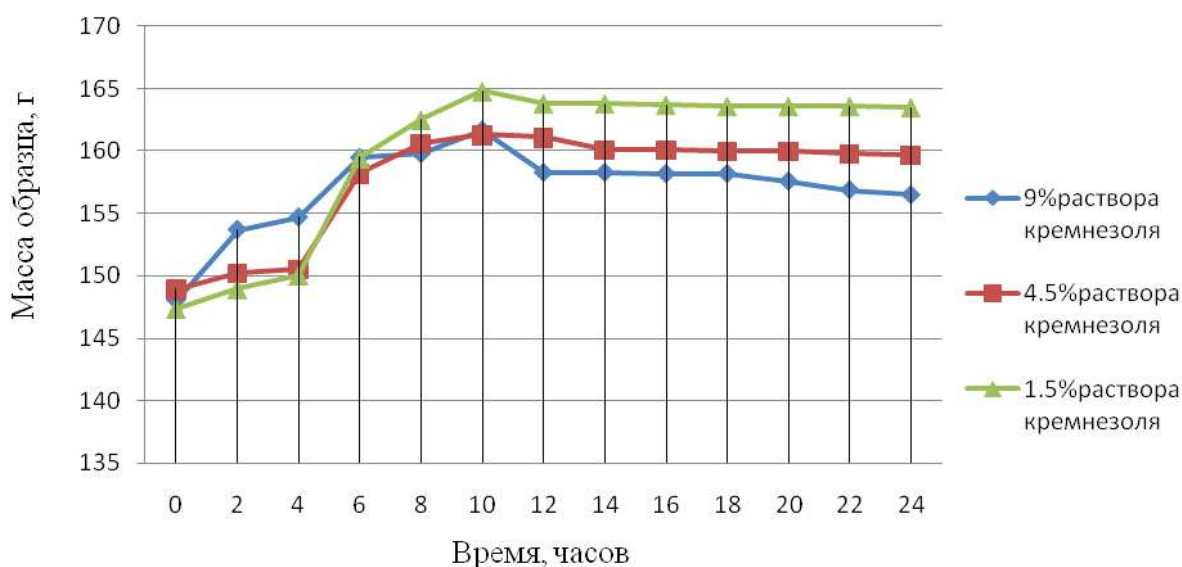


Рис. 2. Изменение массы образцов (4×4×16) см³ в зависимости от времени выдержки в растворе кремнезоля разных концентраций

Таблица 2

Прочность на растяжение при изгибе МПа/ % образцов в возрасте 23 суток при концентрации кремнезоля

Средняя плотность бетона, кг/м ³	Прочность на растяжение при изгибе, МПа / % при концентрации кремнезоля, %, возраст 28 суток								
	0 (контр.)	0,25	0,75	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0
D400	0,14 / 100	0,15/107	0,15/110	0,26 / 184	0,24 / 172	0,22 / 157	0,20 / 142	0,17 / 121	0,16 / 114
D500	0,72 / 100	0,85/118	0,98/136	1,23 / 170	1,18 / 163	1,15 / 159	1,11 / 154	1,07 / 148	1,02 / 141
D600	1,05 / 100	1,11/105	1,14/108	1,49 / 141	1,34 / 127	1,26 / 120	1,21 / 115	1,18 / 112	1,16 / 110
D2000	4,22 / 100	4,35/103	5,1/120	7,03 / 166	6,50 / 154	6,31 / 149	6,19 / 146	6,02 / 142	5,93 / 140

Таблица 3

**Прочность образцов при сжатии в возрасте 28 суток МПа/ % образцов бетонов
в зависимости от концентрации кремнезоля**

Средняя плотность бетона, кг / м ³	Прочность при сжатии, МПа/% в зависимости от концентрации кремнезоля, %, возраст 28 суток								
	0 (контр.)	0,25	0,75	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0
D400	0,46/100	0,50/108	0,55/120	0,80/173	0,72/156	0,68/147	0,64/139	0,62/134	0,60/130
D500	1,05/100	1,25/119	1,43/136	2,09/199	1,92/182	1,82/173	1,74/165	1,68/160	1,55/147
D600	1,36/100	1,55/114	1,96/144	2,71/199	2,61/191	2,56/188	2,51/184	2,42/177	2,31/169
D2000	14,08/100	14,50/103	15,1/107	24,61/174	19,52/139	18,20/129	17,57/125	16,89/120	16,33/116

В табл. 4 и 5 показано влияние времени твердения изделий перед поглощением кремнезоля.

Таблица 4

Прочность на растяжение при изгибе МПа/ % образцов бетонов в зависимости от времени твердения перед поглощением кремнезоля

Прочность на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток, МПа/%							
Средняя плотность, кг / м ³	Время твердения перед поглощением кремнезоля, сут.						
	0 (контр.)	3	5	7	14	21	28
D400	0,14 / 100	0,26 / 185	0,21 / 150	0,21 / 142	0,19 / 140	0,19 / 137	0,18 / 134
D500	0,73 / 100	1,25 / 171	1,20 / 164	1,14 / 156	1,05 / 144	0,99 / 136	0,95 / 130
D600	1,06 / 100	1,54 / 145	1,51 / 142	1,48 / 139	1,43 / 134	1,41 / 133	1,38 / 130
D2000	4,23 / 100	7,03 / 166	6,15 / 145	5,95 / 141	5,07 / 120	4,60 / 109	4,35 / 103

Таблица 5

Прочность образцов бетонов при сжатии МПа/ % в возрасте 28 суток в зависимости от времени твердения перед поглощением кремнезоля

Прочность образцов при сжатии, МПа/% в возрасте 28 суток							
Средняя плотность, кг / м ³	Время твердения перед поглощением кремнезоля, сут.						
	0 (контр.)	3	5	7	14	21	28
D400	0,45 / 100	0,80 / 173	0,71 / 154	0,66 / 143	0,61 / 132	0,60 / 130	0,58 / 126
D500	0,93 / 100	2,09 / 225	1,95 / 210	1,65 / 177	1,50 / 161	1,32 / 142	1,19 / 128
D600	1,37 / 100	2,67 / 194	2,34 / 170	2,19 / 159	1,95 / 142	1,84 / 134	1,78 / 129
D2000	14,08 / 100	24,61 / 175	22,18 / 158	20,65 / 147	19,73 / 140	18,52 / 131	17,25 / 122

Табл. 2 и 3 показывают, что наилучшие результаты по прочности в возрасте

28 суток соответствуют 1,5 % раствору поглощенного кремнезоля, который взаимодействует с образцами бетонов предварительно 3-х суточного твердения – (табл. 4 и 5). Следует отметить, что повышение прочности значительное, и для отдельных бетонов оно превышает двукратное.

3. Установлено, что количество поглощённого кремнезоля характеризует величина емкости поглощения, C кг/м³, которая зависит от средней плотности бетона и расхода цемента; рассчитано в первом приближении количество гидросиликатов кальция, соответствующее емкости поглощения.

В дальнейших исследованиях было определено количество поглощаемого кремнезоля с учетом массы поглощенного раствора и его процентной концентрации, (табл. 6). Это количество было названо емкостью поглощения, C , кг/м³ и это новая и принципиально важная величина, характеризующая эффективность метода поглощения. Также было определено примерное количество гидросиликатов (графа 4), по реакции, характеризующейся наиболее отрицательным значением величины ΔG^0_{298} . Увеличение прочности при той же плотности повышает коэффициент конструктивного качества.

Таблица 6

Ёмкость поглощения и количество гидросиликатов кальция

Средняя плотность бетонов, кг/м ³	Масса поглощенного 1,5%-го раствора кремнезоля, кг/м ³	Количество кремнезоля, поглощенного образцами, (ёмкость поглощения, C), кг/м ³	Рассчитанное примерное количество гидросиликатов кг/м ³ кальция
D400	16	0,38	0,379
D500	20	0,47	0,473
D600	25	0,57	0,568
D2000	32	0,76	0,758

Данные табл. 6 подтверждают выполненный физико-химический анализ инструментальными методами. Исследования показали, что количество гидросиликатов кальция в образцах с кремнезолом увеличивается, процент химически связанной воды в образцах растет, о чем свидетельствуют данные дериватографического и ИК-спектроскопического методов анализа.

4. Определены физико-механические свойства бетонов, полученных методом модифицирования путем поглощения кремнезоля в процессе твердения; установлено, что повышение строительно-технических свойств модифицированных бетонов при равной плотности и расходе цемента связано со значением величины емкости поглощения.

В этой части работы были проведены систематические исследования кинетики изменения прочности при сжатии и изгибе в возрасте до одного года (табл. 7 и 8), а также морозостойкости, водонепроницаемости образцов, усадки и теплопроводности. Данные табл. 7 и 8 показывают, что сохраняется тенденция увеличения прочности во времени до 365 дней.

Таблица 7

Кинетика изменения прочности при сжатии в зависимости от времени, МПа

Средняя плотность бетона, кг / м ³	Прочность образцов при сжатии, МПа, в возрасте, сут.				
	28	45	90	180	365
D400 (контр.)	0,46	0,48	0,50	0,52	0,56
D400 (с золев)	0,80	0,85	0,91	0,96	1,04
D500 (контр.)	0,92	1,01	1,09	1,10	1,24
D500 (с золев)	1,65	1,82	1,92	2,00	2,08
D600 (контр.)	1,36	1,38	1,43	1,51	1,56
D600 (с золев)	2,68	2,84	2,90	2,94	2,98
D2000 (контр.)	14,08	15,21	15,98	16,34	16,78
D2000 (с золев)	24,61	25,91	26,77	27,46	28,05

Таблица 8

Кинетика изменения прочности образцов бетонов на растяжение при изгибе в зависимости от времени

Средняя плотность бетона, кг / м ³	Прочность образцов на растяжение при изгибе во времени, сутки, МПа				
	28	45	90	180	365
D400 (контр.)	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16
D400 (с золев)	0,26	0,26	0,27	0,28	0,29
D500 (контр.)	0,72	0,73	0,73	0,74	0,74
D500 (с золев)	1,14	1,18	1,25	1,30	1,33
D600 (контр.)	1,06	1,09	1,11	1,14	1,18
D600 (с золев)	1,48	1,50	1,51	1,53	1,54
D2000 (контр.)	4,23	4,35	4,39	4,45	4,50
D2000 (с золев)	7,03	7,25	7,44	7,75	8,12

В табл. 9–11 представлено водопоглощение образцов, выполненное по ГОСТ12730.3.78, а также морозостойкость образцов и усадка образцов.

Таблица 9

Водопоглощение образцов бетонов с поглощенным кремнезольем

Средняя плотность бетона, кг/м ³	Водопоглощение / %	
	контр.	с золев
D400	24,2 / 100	15,1 / 62,3
D500	22,8 / 100	11,2 / 49,1
D600	21,3 / 100	9,3 / 43,6
D2000	6,8 / 100	1,4 / 20,5

Таблица 10

Морозостойкость образцов с поглощенным кремнезолом

Средняя плотность бетона, кг/м ³	Марка бетона по морозостойкости, F	
	контр.	с золом
D400	F15	F25
D500	F15	F35
D600	F25	F50
D2000	F200	F400

Таблица 11

Усадка образцов с поглощенным кремнезолом

Средняя плотность бетона, кг/м ³	Усадка, мм/м/%	
	контр.	с золом
D400	4,2/100	1,3/30
D500	3,5/100	1,1/31
D600	2,9/100	0,9/31
D2000	2,2/100	0,4/18

Исследование теплопроводности показало, что её значение находится в пределах ГОСТ 31389–2007, т. е. поглощение кремнезоля не нарушает границы требований ГОСТ. Исследование водонепроницаемости образцов бетонов с поглощенным кремнезолом показало повышение водонепроницаемости для средней плотности D600 до W2 и для D2000 до W6.

Таблица 12

Повышение строительно-технических свойств модифицированных бетонов

Средняя плотность бетонов, кг/м ³	Емкость поглощения, С, кг/м ³	Масса поглощенного 1,5 %-раствора кремнезоля, кг/м ³	Рассчитанное примерное количество дополнительных гидросиликатов, кг/м ³	Изменение прочности образцов бетонов при сжатии в возрасте 28 суток		Изменение прочности образцов бетонов при изгибе в возрасте 28 суток		Изменение морозостойкости образцов бетонов	Изменение водопоглощения образцов бетонов	Изменение усадки образцов бетонов
				+ΔR _{сжати}		+ΔR _{изгибе}				
				МПа	%	МПа	%			
D400	0,24	16	0,38	0,35	77	0,12	85	10	37,7	70
D500	0,30	20	0,47	1,16	124	0,52	71	20	50,9	69
D600	0,36	25	0,57	1,30	94	0,48	45	25	56,4	69
D2000	0,48	32	0,76	10,53	74	2,8	66	200	79,5	82

Табл.12 показывает зависимости, подтверждающие основную гипотезу работы о том, что при реализации метода модифицирования увеличивается количество гидросиликатов, образование которых связано с взаимодействием раствора кремнезоля с гидроксидом кальция – поэтому ёмкость увеличивается с увеличением расхода цемента и средней плотности бетонов рис. 3, а и б. При равном расходе цемента и средней плотности увеличение строительных-технических свойств связано именно с образованием гидросиликатов кальция (табл. 12), количество которых в свою очередь связано с ёмкостью поглощения.

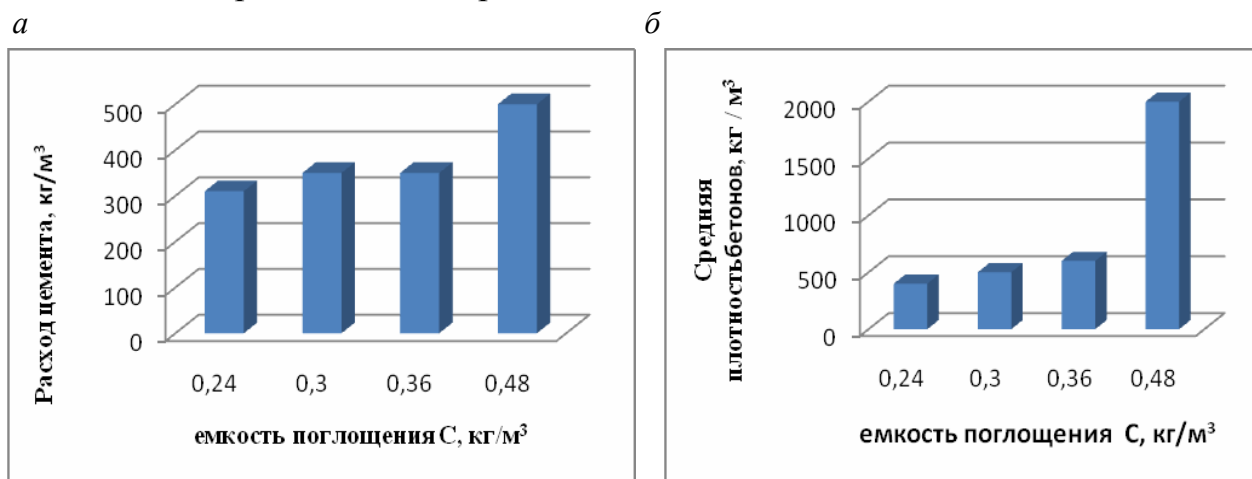


Рис. 3. Взаимосвязь ёмкости поглощения бетонов с расходом цемента (а) и средней плотностью (б)

5. Определены методом электронной микроскопии параметры, характеризующие изменения структуры при поглощении кремнезоля; также определено, что образующиеся гидросиликаты кальция отличаются игольчатой морфологией и прорастают внутрь пор.

Для того, чтобы определить количественные параметры структуры камня, были использованы электронный микроскоп (РЭМ) JSM-35CF (ф. JEOL) и микроанализатор (РМА) энергодисперсионного типа INKA-400 (ф. OxfordInstruments). Представляли интерес следующие параметры структуры камня разной плотности с кремнезолом по сравнению с контрольным:

- средний диаметр макропор, D_1 ;
- средняя толщина между ними стенок, D_2 ;
- средний диаметр микропор в стенках, d_{μ}
- параметр проницаемости камня, как доля площади, с микропорами и микротрещинами S/S_0 ;
- максимальная глубина пропитки, $h_{\text{РМА}}/H$;
- новые фазы, n/ϕ ;
- максимальная глубина, на которой есть новые фазы, $h_{\text{но}}$ мм;
- отношение CaO/SiO_2 ;

Полученные результаты показаны в табл. 13.

Результаты исследования электронно-микроскопического анализа структуры

№	Образец	Средняя плотность, кг / м ³							
		D400		D500		D600		D2000	
		контр	с золом	контр	с золом	контр	с золом	контр	с золом
1	D ₁ мм	3,0	2,8	2,4	2,0	1,8	1,7	–	–
2	D ₂ мм	0,5	0,6	0,3	0,3	0,25	0,27	–	–
3	d _п мкм	4,5	3,0	4,5	3,7	3,9	3,5	0,3	0,1
4	S/S ₀	0,18	0,09	0,16	0,11	0,26	0,15	0,07	0,03
5	h _{рМА} /H	–	12,5	–	12,5	–	12,5	–	5
6	н/φ	–	+	–	++	–	+++	–	++
7	h _{но} мм	–	7	–	10	–	12	–	5
8	CaO/SiO ₂	5,2	4,8	3,5	3,2	3,0	2,6	2,5	1,1

Анализ табл. 13 показывает, что средний диаметр макропор в камне любой плотности с золом меньше по сравнению с контрольным – строка 1 в таблице, средняя толщина стенок между порами становится больше (строка 2); средний

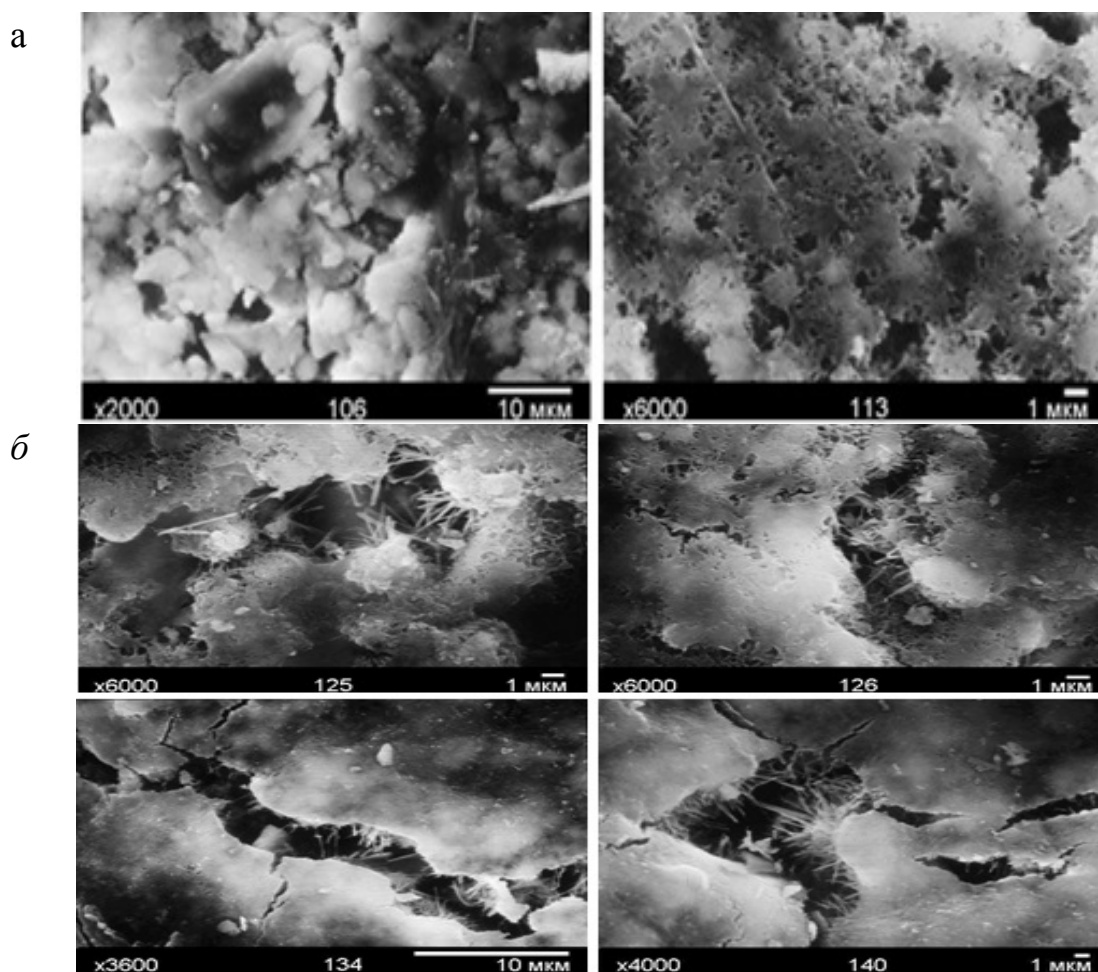


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии образцов пенобетона марка D600 (а) контрольный, (б) с золом

размер микропор меньше (строка 3); параметр проницаемости камня с золом уменьшается до 2-х раз (строка 4); максимальная глубина пропитки (строка 5) до глубины более 10 мм; новые фазы (строка 6) в камне с золом просматриваются; максимальная глубина, на которой есть новые фазы (строка 7), зависит от плотности и соотношений CaO/SiO_2 , в камне с золом падает (строка 8), что свидетельствует о понижении основности гидросиликатов. Сказанное можно увидеть на деп. 4, еі оі дї е і і еақі аааа, +оі с едаі і асі еаі (і і сёёёё б) новые фазы имеют форму иголок, которые растут из стенок пор и трещин, частично закрывая их. Был выполнен эколого-экономический анализ полученных результатов, и в табл. 14 представлены значения классов бетона разной средней плотности при использовании метода поглощения кремнезоля.

Таблица 14

Изменение класса бетона разной средней плотности в результате поглощения раствора кремнезоля

Средняя плотность изделий, кг/м ³	Класс бетона по прочности при сжатии	
	контрольный	с золом
D400	B0,35	B0,75
D500	B0,75	B1,5
D600	B1	B2,0
D2000	B10	B20

В табл. 15 приведен анализ стоимости, который показывает, что применение разработанного метода повышения качества изделий позволяет снизить их стоимость.

Таблица 15

Экономический анализ стоимости

Класс бетона	Средняя цена за 1 м ³ бетона от разных производителей, руб	Масса поглощенного 1,5%-ного раствора кремнезоля кг/м ³	Стоимость кремнезоля за 1 м ³ в рублях	Общая стоимость в рублях	Класс бетона с поглощенным кремнезолом	Средняя цена за 1 м ³ бетона от разных производителей ей, руб	Цена за 1 м ³ бетона с поглощенным кремнезолом, руб	Разница в стоимости за 1 м ³ , руб
B0,35	2400	16	20,51	2420,51	B0,75	2600	2420,51	179,49
B0,75	2600	20	25,64	2625,64	B1,5	2800	2625,64	174,36
B1	2800	25	32,05	2832,05	B2,0	3000	2832,05	167,95
B10	2270	32	41,02	2311,02	B20	2750	2311,02	438,98

В табл. 16 приведен экологический анализ, выполненный совместно с М.М. Байдарашвили, который показывает экономию природных ресурсов, топлива, электроэнергии при производстве бетонных изделий и конструкций с использованием нанорастворов на примере раствора кремнезоля за счет повышения коэффициента конструктивного качества.

Ресурсохранность и энергосохранность при производстве бетона с использованием нанорастворов за счет экономии цемента

Класс бетонных изделий с поглощенным кремнезолом	Экономия цемента при производстве бетона с использованием раствора кремнезоля, кг / %	Количество кремнезоля, поглощенного изделием, емкость поглощения, С, кг/м ³	Экономия ресурсов и энергии при производстве бетонных изделий с использованием нанораствора на примере кремнезоля за счет экономии цемента на 1 м ³ бетонных изделий		
			природных ресурсов, кг	топлива, кг	электроэнергии, кВт/ч
В0,75	10 / 3,1	0,24	20	2,1	0,9
В1,5	10 / 3,1	0,24	20	2,1	0,9
В2,0	100/ 31	2,4	200	21	9

Налаживание производства бетонных камней и блоков в республике Ирак возможно непосредственно на месте строительства, что важно для освоения неиндустриализованных территорий. С другой стороны, стеновые камни и блоки могут быть использованы в домах с железобетонным каркасом для заполнения стеновых проёмов. Для опытно-промышленного опробования результатов работы были выбраны свойства, важные для республики Ирак и связанные с образованием защитного слоя. Первое – уменьшение водопоглощения, и рост водонепроницаемости бетона D2000 с поглощенным кремнезолом, что важно, так как в Ираке высокая засоленность почв и грунтовых вод сульфатами, поэтому возникающий слой может быть барьером к проникновению в изделие сульфатных растворов. Второе – при использовании блоков ячеистого бетона, которые, благодаря поглощённому кремнезолу имеют улучшенное качество лицевой поверхности, не требуется дополнительного оштукатуривания. Поэтому в опытно-промышленных исследованиях использовались бетонные стеновые камни цельные (ГОСТ 6133–84), применяемые кроме ограждающих и несущих конструкций зданий для крепления траншей, коллекторов и т. д. и блоки из ячеистых бетонов мелкие (ГОСТ 2152–89) для кладки наружных и внутренних стен.

На опытных участках, принадлежащих ООО «Невская строительная компания» и расположенных по адресам: Ленинградская область, г. Тосно и Тосненский район (пос. Ушаки) было произведено опытно-промышленное опробование метода модифицирования с целью снижения водопоглощения на мелкоштучных изделиях из бетона – бетонном цельном камне марки М200 (В15) с размерами ребер: длина – 390 ±2 мм, ширина – 190 ±2 мм, высота – 188 ±3 мм и блоках стеновых неавтоклавных из ячеистого пенобетона средней плотности D600 с размерами ребер 200×300×600 мм. Изделия (камень, блок и кубы) укладывались после 3-х дневного твердения в естественных условиях в емкость с 1,5 % раствором кремнезоля на 10 часов, затем изделия оставляли твердеть до 28 суток. Было из-

готовлено и испытано по три камня и три блока; одновременно испытывались кубы $10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$. Опытные испытания показали, что в случае с бетонным цельным камнем возможно снижение водопоглощения до 80 % и повышение прочности изделий в среднем на 70 %, что приводит к повышению уровня защитных свойств бетонного цельного камня. В случае со стеновыми блоками из ячеистого пенобетона образующийся защитный слой в процессе поглощения раствора кремнезоля, усиленный гидросиликатами кальция, снижает водопоглощение на 60 %. Таким образом, у изделия создается защитный слой, обеспечивающий улучшение эксплуатационных параметров в реальных условиях окружающей среды. Акты испытаний приведены в приложении к диссертации.

Выводы:

1. Предложен метод модифицирования цементных бетонов разной плотности путём поглощения в процессе твердения раствора кремнезоля; установлено физико-химическими и инструментальными методами, что процесс взаимодействия кремнезоля с продуктами гидратации портландцемента сопровождается образованием гидросиликатов.

2. Определены рациональные параметры осуществления модифицирования бетонов раствором кремнезоля; установлено, что наилучшие результаты по свойствам бетонов достигаются, если концентрация раствора кремнезоля соответствует 1,5 %; время начала воздействия – трехсуточному возрасту твердения, выдержка в растворе составляет 10 часов.

3. Предложена количественная характеристика степени поглощения кремнезоля-емкость поглощения, $C \text{ кг/м}^3$, которая зависит от средней плотности бетона и расхода цемента; рассчитано в первом приближении количество гидросиликатов кальция, соответствующее емкости поглощения.

4. Определены физико-механические свойства бетонов, полученных методом модифицирования путем поглощения кремнезоля в процессе твердения, установлено, что повышение строительно-технических свойств модифицированных бетонов при равной плотности и расходе цемента взаимосвязано со значением величины емкости поглощения. Прослежено, что с использованием метода возможно уменьшение водопоглощения бетонов от 37,7 % до 79,5 % и уменьшение усадки от 69 до 82 %. Показано также, что с использованием метода модифицирования путём поглощения кремнезоля возможно повысить морозостойкость до F25; F35; F50; F400 для пенобетона средних плотностей D400, D500, D600 и мелкозернистого D2000 соответственно, водонепроницаемость до W2 для пенобетона средней плотности D600 и до W6 для бетона средней плотности D2000.

5. Определены методом электронной микроскопии параметры, характеризующие изменения структуры при поглощении кремнезоля; показано, что образующиеся гидросиликаты кальция отличаются игольчатой морфологией и прорастают внутрь пор.

6. Показано, что с использованием метода модифицирования бетона путем поглощения кремнезоля возможно получить пенобетоны средней плотности D400, D500, D600 и мелкозернистые бетоны D2000 с повышенным коэффициентом кон-

структивного качества, который изменяется до двухкратного. Установлено также, что с использованием метода модифицирования бетонов путем поглощения кремнезоля возможно повысить класс пенобетонов и мелкозернистых бетонов, количество поглощенного кремнезоля при этом изменяется от 0,24 до 0,48 кг/м³.

7. Определено, что предложенный метод модифицирования бетонов приводит к снижению стоимости изделий при сохранении расходов материалов или снижению расхода цемента и соответственно материалов (материалоемкости и топлива), что соответствует экологической безопасности.

III. ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ:

в периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. **Хаммади, Мустафа.** Термодинамический и инструментальный анализ процессов в цементных изделиях при капиллярном подсосе кремнезоля [Текст]/ Хаммади Мустафа // Известия ПГУПС. – 2013. – №3. – С. 121-127 (0,4 п. л.).

2. **Хаммади, Мустафа.** Технология повышения прочности бетонных строительных конструкций с использованием нанорастворов [Электронный ресурс] / Хаммади Мустафа // Технологии техносферной безопасности: интернет журнал – Вып. 3 (55) – 2014 г. (0,3 п. л.). – <http://ipb.mos.ru/ttb/2014-3/2014-3.html>

3. **Хаммади, Мустафа.** Повышение энергосберегающих свойств материалов для строительства с использованием добавок с наноструктурными элементами [Текст] / Сычева А.М., Князев А.Е., Хаммади Мустафа, Бойкова Т.И. // Естественные и технические науки. – 2012. – № 6. – С. 602-605 (0,3/0,075 п. л.).

4. **Хаммади, Мустафа.** Улучшение строительных и геоэкозащитных свойств минерального сырья и изделий в транспортном строительстве [Текст] / Сватовская Л.Б., Шершнева М.В., Хаммади Мустафа, Савельева М.Ю., Бойкова Т.И. // Транспортное строительство. – 2013. – № 4. – С. 30-32 (0,2/0,04 п. л.).

5. **Хаммади, Мустафа.** Управление качеством и теплозащитными свойствами пенобетонных изделий в целях геоэкозащиты в транспортном строительстве [Текст]/ Сычева А.М., Князев А.Е., Хаммади Мустафа, Бойкова Т.И. // Известия ПГУПС. – 2013. – №2. – С. 187-192 (0,4/0,1 п. л.).

6. **Хаммади, Мустафа.** Использование метода капиллярного подсоса нанорастворов для развития геоэкозащитных строительных технологий транспорта [Текст] / Сватовская Л.Б., Сычева А.М., Хаммади Мустафа, Бойкова Т.И. // Известия ПГУПС. – 2013. – №3. – С. 67-72 (0,4/0,1 п. л.).

7. **Хаммади, Мустафа.** Некоторые геоэкологические аспекты строительной деятельности на инженерно-химических основах [Текст]/ Сватовская Л.Б., Сычева А.М., Степанова И.В., Хаммади Мустафа // Естественные и технические науки. – 2013. – № 3. – С. 149-151 (0,3/0,075 п. л.).

монографии:

8. **Хаммади, Мустафа.** Применение инженерно-химических знаний в геоэкозащитных строительных технологиях (включая нанотехнологии): монография [Текст] / Сватовская Л.Б., Сычева А.М., Хитров А.В. и др. // СПб.: Петербургский гос. ун-т путей сообщения. – 2013. – С. 80 (5/0,45 п. л.).

9. **Хаммади, Мустафа.** Новые методы геоэкозащиты природно-техногенных систем строительной деятельности в интересах устойчивого развития: монография [Текст] / Сватовская Л.Б., Байдарашвили М.М., Шершнева М.В. и др. // СПб.: Петербургский гос. ун-т путей сообщения. – 2014. – 73 с. (4,5/0,4 п. л.).

Публикации в других изданиях:

10. **Хаммади, Мустафа.** Повышение качества неавтоклавно теплоизоляционного пенобетона средней плотности D200, применяемого в строительстве, на основе пены, стабилизированной золем кремниевой кислоты [Текст] / Сычева А.М., Елисеева Н.Н., Мартынова В.Д., Хаммади Мустафа // сб. науч. трудов «Новые исследования в материаловедении и экологии» / под ред. Сватовской Л.Б. – СПб.: Петербургский гос. ун-т путей сообщения. – 2011. – вып. 11. – С. 25-28 (0,3/0,075 п. л.).

11. **Хаммади, Мустафа.** Повышение качества пенобетона путем обработки поверхности готовых изделий растворами золей [Текст] / Сычева А.М., Елисеева Н.Н., Князев А.Е., Хаммади Мустафа // сб. науч. трудов «Новые исследования в материаловедении и экологии» / под ред. Сватовской Л.Б. – СПб.: Петербургский гос. ун-т путей сообщения. – 2011. – Вып. 11. – С. 28-31 (0,3/0,075 п. л.).

12. **Хаммади, Мустафа.** Об использовании многослойных нанопокровтий разной природы [Текст] / Хаммади Мустафа // сб. науч. трудов «Новые исследования в материаловедении и экологии» / под ред. Сватовской Л.Б. – СПб.: Петербургский гос. ун-т путей сообщения. – 2012. – Вып. 12. – С. 76-77 (0,1 п. л.).

13. **Хаммади, Мустафа.** Свойства цементных изделий при поглощении кремнезоля капиллярным подсосом [Текст] / Сватовская Л.Б., Хаммади Мустафа, Бойкова Т.И, Байдарашвили М.М. // Сб. науч. трудов «Новые исследования в материаловедении и экологии» / под ред. Сватовской Л.Б. – СПб.: Петербургский гос. ун-т путей сообщения. – 2013. – Вып. 13. – С. 12-16 (0,3/0,075 п. л.).

14. **Хаммади, Мустафа.** Современная экономическая ситуация в Ираке [Текст] / Хаммади Мустафа // Россия в мировой экономике: тенденции и возможности. – СПб.: ПГУПС. – 2013. – С. 16-17(0,1 п. л.).

15. **Хаммади, Мустафа.** Особенности технологии получения и свойства твердеющих цементных изделий при поглощении ими раствора кремнезоля [Текст] / Хаммади Мустафа // Секционное тематическое заседание LXXIV Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Транспорт, проблемы, идеи, перспективы». – СПб.: ПГУПС. – 2014. – С. 148-152 (0,3 п. л.).

16. **Хаммади, Мустафа.** Метод поглощения твердеющими изделиями кремнезоля для повышения эксплуатационной безопасности строительных изделий. [Текст] / Сватовская Л.Б., Байдарашвили М.М., Хаммади М., Юров О.В., Кабанов А.А. /

Труды Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы обеспечения функционирования и развития наземной инфраструктуры комплексов систем вооружения». – СПб.: Военно-Космическая академия имени А.Ф. Можайского. – 2014. – С. 109-113(0,3/0,06 п. л.).

Компьютерная верстка И. А. Яблоковой

Подписано к печати 4.12.14. Формат 60×84 1/16. Бум. офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 120 экз. Заказ 112.

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет.

190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., д. 4.

Отпечатано на ризографе. 190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., д. 5.