

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ПУТЕЙ
СООБЩЕНИЯ ИМПЕРАТОРА АЛЕКСАНДРА I»

На правах рукописи

ХАММАДИ Мустафа Абдул Маджид Хамид

**МЕТОД МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ
НАНОРАСТВОРОМ**

Специальность: 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук,
профессор Л.Б. Сватовская

Санкт-Петербург – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Этапы развития бетона.....	10
1.2 C-S-H и композиты C-S-H	12
1.2.1 Формирование и свойства.....	12
1.2.2 Наноструктурные модели C-S-H.....	13
1.2.3 Адсорбция поверхности и прививка полимеров на местах дефекта	17
1.2.4 Заполнение пространства прослойки между листами C-S-H.....	18
1.2.5 Фактические гибриды и ковалентная связь полимеров с C-S-H.....	18
1.3 Контролируемое высвобождение добавка	19
1.4 Разработка бетонов с использованием кремнезема	21
2 ПАРАМЕТРЫ МЕТОДА ПОГЛОЩЕНИЯ КРЕМНЕЗОЛЯ ЯЧЕИСТЫМИ БЕТОНАМИ РАЗНОЙ СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ И МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ	25
2.1 Методы и методики исследования.....	25
2.2 Составы бетонных смесей	26
2.3 Параметры промышленного кремнезоля, произведенного компанией ООО «Ситек».....	27
2.4 Изменение массы образцов в зависимости от времени выдержки в растворе кремнезоля разных концентраций.....	28
2.5 Концентрационная зависимость прочности при сжатии в возрасте 28 суток ..	28
2.6 Концентрационная зависимость прочности на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток.....	31
2.7 Прочность образцов при сжатии в возрасте 28 суток в зависимости от времени твердения перед поглощением кремнезоля.....	34
2.8 Прочность образцов на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток в зависимости от времени твердения перед поглощением кремнезоля	36
2.9 Кинетика изменения прочности при сжатии в зависимости от времени.....	38
2.10 Кинетика изменения прочности на растяжение при изгибе в зависимости от времени.....	41
2.11 Ёмкость поглощения и количество гидросиликатов кальция	44
2.12 Водопоглощение образцов	45
2.13 Теплопроводность образцов, полученных поглощением кремнезоля	46
2.14 Морозостойкость образцов, полученных поглощением кремнезоля	47
2.15 Усадка образцов с поглощенным кремнезolem.....	48
2.16 Водонепроницаемость образцов с поглощенным кремнезolem	49
2.17. Схема испытания свойств образцов	57

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОБРАЗЦАХ С ПОГЛОЩЕНИЕМ НАНОРАСТВОРА НА ПРИМЕРЕ КРЕМНЕЗОЛЯ	60
3.1 Исследовательская часть. Термодинамический анализ.....	61
3.2 ИК-спектроскопическое исследование	62
3.3 Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)65	
3.4 Рентгенофазовый анализ.....	69
3.5 Выводы по главе	80
4. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	81
4.1 Методы анализа и пробоподготовки	82
4.2 Оборудование для анализа	87
4.3 Условия анализа.....	87
4.4 Пробоподготовка образцов.....	87
4.5 Результаты анализа.....	88
5. ЭКСПЕРИМЕНТА И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ПОГЛОЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ РАСТВОРА КРЕМНЕЗОЛЯ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ ОПРОБОВАНИЕ	100
5.1.Экономическая эффективность применения метода поглощения в процессе твердения раствора кремнезля	100
5.2. Методика расчета экономической эффективности внедрения новой техники и технологии	102
5.3 Опытно-промышленное опробование метода модифицирования раствором кремнезоля	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	122
Приложение 1	123
Приложение 2	125
Приложение 3	127
Приложение 4	129
Приложение 5	133
Приложение 6	137
Приложение 7	142
Приложение 8	147

ВВЕДЕНИЕ

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, и 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 служили следующие:

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 требованиям 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.

На защиту выносятся.

1. Метод модифицирования бетонов с целью повышения уровня строительно-технических свойств путём использования поглощения раствора кремнезоля в процессе естественного твердения; физико-химическое обоснование метода и количественный параметр поглощения.
2. Технологические параметры поглощения раствора кремнезоля в процессе твердения бетонов и результаты исследования прочности, морозостойкости, водонепроницаемости, а также усадки модифицированных поглощением кремнезоля бетонов.
3. Закономерность изменения свойств модифицированных бетонов во взаимосвязи с параметром емкости поглощения, а также исследования структуры камня с поглощенным кремнезolem.
4. Результаты экономически-экологического анализа и опытно-промышленной проверки лабораторных исследований.

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-ой Международная заочная интернет конференции «Инновационные решения в строительной деятельности и геоэкологии», 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).

.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Этапы развития бетона

Бетон является наиболее широко используемым, искусственным материалом в строительной отрасли. Традиционно он производится путем смешивания портландцемента и воды. Бетон имеет относительно низкую стоимость и может быть легко использован в различных конструктивных элементах, различной формы. По оценкам, ежегодно во всем мире производится более 1 м^3 бетона на человека [1]. Использование химических примесей и пуццолановых добавок для того, чтобы улучшить производительность и долговечность бетона, также стало обычной практикой в последние десятилетия [2]. Более ста лет научных исследований и последние достижения в области бетонных технологий, позволили инженерам проектировать сложные конструкции, которые могут противостоять различным видам нагрузок, в том числе и землетрясениям [3].

Однако вопрос о прочности бетона, остался одной из нынешних проблем для ученых. Экспозиция бетона к агрессивным ионам в большинстве случаев, в конечном итоге, приводит к ухудшению структуры. Очень трудно предугадать и контролировать многие вредные химические реакции в бетоне, что ведет за собой дорогостоящее поддержание конкретных зданий и инфраструктур [4]. Часто это гидратированный портландцемент (связующая фаза в бетоне), который играет важную роль в долговечности и износостойкости. Физические и химические свойства этой фазы уже давно изучены учеными в области цементных технологий, после исследований Ле Шателье в 1887 году [5]. Вместе с тем остаются некоторые основные вопросы, которые не

полностью решены. Например, состояние воды в продуктах гидросиликата, роль воды в усадке и ползучести, и механизмы атаки сульфатнощелочной реакции кремнезоля. Даже вопрос, что является гидросиликатным механизмом (C_3S) остается спорным в цементной науке и технологии бетонов. Гидросиликат кальция ($C-S-H$), основной компонент портландцемента в процессе гидратации, который является одной из главных причин прочности и усадки цементного камня [6]. Наноструктуры из $C-S-H$ не были полностью решены, и основы для некоторых из наблюдаемых характеристик по-прежнему остаются спорны. Знание нано- и микротехнологий на основе цемента может дать представление для инженеров-строителей в проектировании бетонных конструкций [7]. Понимание природы гидросиликатов в наномасштабе имеет большое значение для стратегической модификации обычных систем и разработки новых материалов с улучшенными свойствами.

Применению нанотехнологий в строительстве уделяется повышенное внимание в последние годы [8, 9] и кажется, перспективным подход к разработке новых классов материалов на основе цемента с улучшенными свойствами [10].

Комплексная химическая и физическая структура гидратов цемента в бетоне, однако, означает, что проблемы фундаментальной науки все еще необходимо решить. Исследования в области нанотехнологий способны внести свой вклад в эти дискуссии и вопросы. Анализ на наноуровне может обеспечить дальнейшее понимание природы фаз гидратированного цемента и их взаимодействие с примесями, нанонаполнителями и нановолокнами. Эти взаимодействия дают возможность модифицировать реакции цемента, создавать новые химии поверхности (называемые нанонаукой), развивать новые продукты для бетонной промышленности

(называемые нанотехнологией) и осуществлять более контролируемый и экологически чистый способ производства цемента и бетона.

1.2 C-S-H и композиты C-S-H

1.2.1 Формирование и свойства

Основным продуктом гидратации портландцемента является аморфный материал гидросиликат кальция (C-S-H), который составляет до 60% от объема смеси. В химии цемента CaO, SiO₂, и H₂O представлены как C, S и H, соответственно. Дефисы в C-S-H указывают на неопределенную стехиометрию, а гидрат иногда называют «гелем C-S-H». C-S-H образуется наряду с гидроксидом кальция при химической реакции фаз силиката (то есть, β -C₂S и C₃S) с водой. C-S-H является главным связующим веществом в цементной смеси, поскольку обеспечивает такие важные свойства как прочность и усадка. Решение структуры этого материала в нано-масштабе является важным для понимания и прогнозирования его поведения. Это также важно в контексте внесения изменений и разработок новых систем C-S-H, обсуждаемых в следующем разделе.

Молярное соотношение CaO к SiO₂ (коэффициент C/S) в C-S-H является одним из основных параметров при определении и контроле свойств системы гидросиликатов кальция. Эта величина варьируется от 1,2 до 2,1 в фазах гидросиликатов и имеет в среднем около 1,75 [11]. Системы C-S-H можно разделить на категории с низким и высоким содержанием извести, секционированные коэффициентом C/S приблизительно 1,1, где химические и физические свойства заметно изменяются [12-13]. Состояние воды в системе C-S-H также неясно определено. Вода может присутствовать в структуре прослойки C-S-H (либо в виде H₂O или OH⁻). Молекулы воды могут быть физически адсорбированы на поверхности

твердых фаз. Наконец, капиллярные поры (10-50 нм в диаметре в хорошо обезвоженных смесях, и 3-5 мкм в раннем возрасте) между кластерами C-S-H могут содержать свободную воду. Определение состояний воды затруднено, поскольку энергия, которой молекулы воды удерживаются в C-S-H, изменяется в широких пределах и может перекрываться в различных местах [14].

Существует несколько более упорядоченных гидросиликатов кальция, которые структурно связаны с C-S-H. Тоберморит и дженнит (с приблизительной стехиометрией $C_5S_6H_5$ и $C_9S_6H_{11}$, соответственно), например, имеют определенную кристаллическую структуру и изучались на протяжении многих лет как возможные аналоги C-S-H. Реакция между известью и кремнеземом приводит при слишком большом количестве воды к образованию тоберморито- и дженнито-подобных систем, наиболее широко известных как C-S-H(I) и C-S-H(II). Эти гидраты могут быть также приготовлены путем смешивания силиката натрия и соли кальция в водном растворе, хотя они являются менее кристаллическими. Эти материалы чистых фаз относительно легко производить, и они удобны для систематической научной работы по C-S-H.

1.2.2 Наноструктурные модели C-S-H

Изучение структуры C-S-H в системах портландцемента с помощью рентгеновской дифракции ограничено в связи с его плохой кристаллической природой. Первые исследования были проведены с использованием, в основном, измерений поверхности и плотности, а также изотерм изменения веса для характеристики этого материала [14, 15]. За последние несколько десятилетий много новых аспектов C-S-H были выявлены благодаря достижениям в области аналитических методов и

применению новых методов, таких как спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Наноструктура C-S-H была предметом многочисленных исследований и все еще до конца не изучена, причем предложенные модели варьировались от коллоидных до «слоеподобных». Одна из первых физических моделей была предложена инженерами Powers и Brownyard [16]. Она описывает C-S-H как коллоидный материал. В этой модели гелевые частицы скрепляются, главным образом, силами ван-дер-Ваальса, а пространство между ними называется «пористость геля», в которую могут попасть только молекулы воды. Более полная модель была разработана позже Фельдманом и Середой на основе обширных экспериментальных исследований гидратированных систем цемента [17, 18]. Роль воды в этой модели объясняется более подробно, а изменения механических свойств C-S-H, связанных с содержанием воды, могут быть легко описаны. Главная особенность их модели (рисунок 1.1) связана со слоистостью C-S-H. Структурные роли, которые имеют прослойки воды C-S-H, демонстрируют необратимое поведение при процессах адсорбции и десорбции.

Достижения в экспериментальных методах привели к разработке новых моделей. Коллоидная модель Дженнингса имеет глобулы C-S-H диаметром приблизительно 5 нм и предлагает наличие интерглобулярных пор (ИГП) и мелких пор геля [19-23]. Однако целесообразность использования многоуровневой модели для C-S-H в цементной пасте оказывается также возможна в соответствии с недавней работой [24], в которой использован метод потока гелия в качестве наноструктурного зонда с РСА, чтобы следить за изменениями на нано-уровне в свойствах C-S-H(I), слоистом полукристаллическом материале.

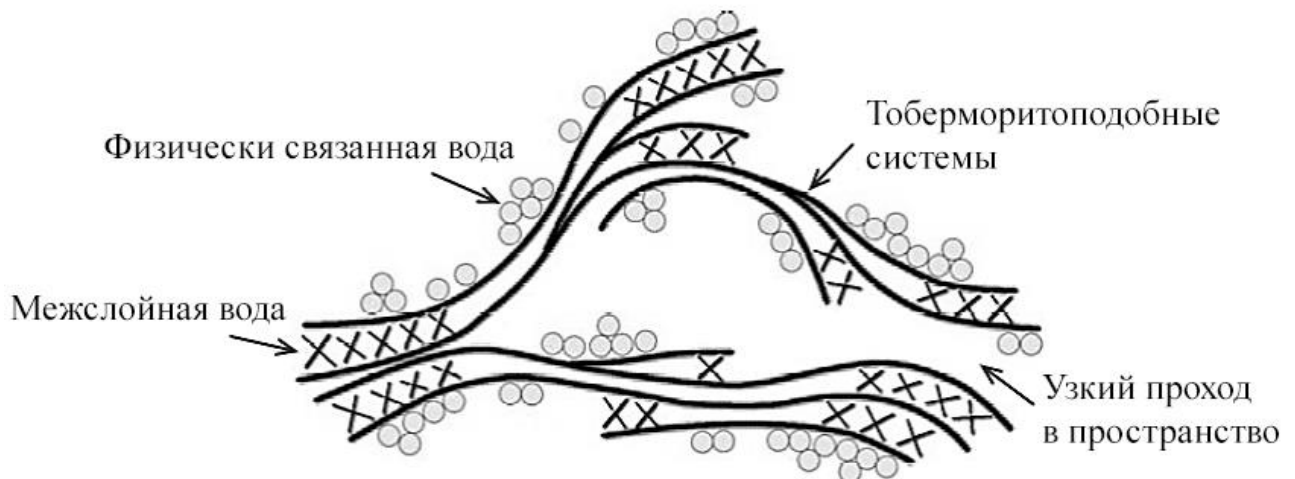


Рисунок 1.1 – Упрощенная физическая модель гидратированного портландцемента

Результаты притока гелия являются аналогичными результатам C-S-H в гидратированном портландцементе. Они могут быть лучше всего объяснены слоистой моделью для C-S-H в цементной смеси. Коллоидная модель Дженнингса по существу является гибридной, где «шарики» состоят из слоев C-S-H. Слоистая модель несовместима с коллоидной моделью с точки зрения физико-химического и технического поведения. Коллоидная модель пренебрегает структурной ролью воды в прослойке в цементной смеси, о чем свидетельствует соответствующее поведение синтетических C-S-H(I) и более аморфных C-S-H, присутствующих в смеси. Основное различие состоит в неспособности коллоидной модели отделить «обратимые» и «необратимые» термодинамические аспекты явления сорбции. Она не может, например, точно объяснить упругое и вязкоупругое способы поведения и их зависимость от относительной влажности. Схематичная структура силиката кальция в слое тоберморита показана на рисунке 1.2. Предполагается, что отсутствие моста тетраэдров

и дальнейших дефектов в силикатной цепи помимо присутствия ионов кальция в области прослойки может произвести различные композиционные изменения в системе C-S-H [25-29].

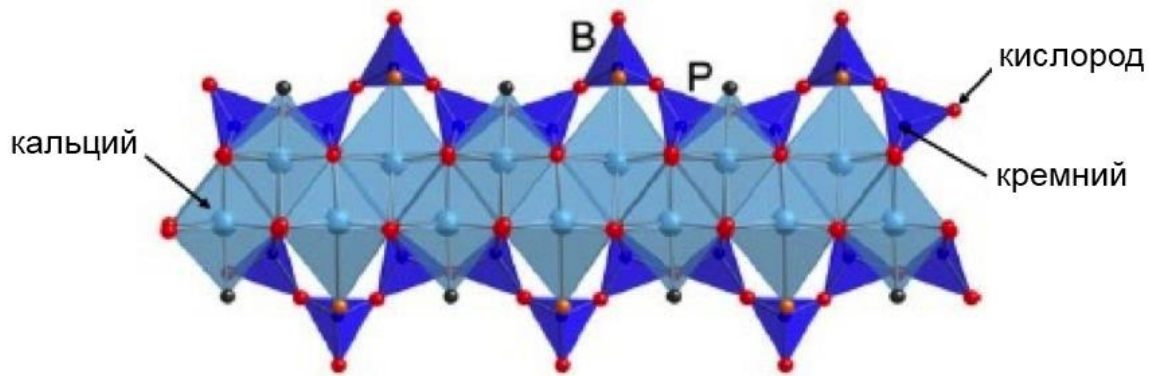


Рисунок 1.2 – Схематическая молекулярная структура одного слоя тоберморита.

Кружки: атомы кальция, расположенные в центре октаэдров Ca-O; треугольники показывают тетраэдр силикатов, соединения OH не изображены. Существуют различные системы тоберморита, которые изменяются на расстояниях между слоями, то есть, тобермориты 9, 11 и 14 Å[30].

Достижения в области окружающей среды, социальной экономики и современной техники являются важными факторами устойчивого развития строительной промышленности. Инновации включили глобальные усилия по увеличению долговечности и производительности бетонных конструкций. Стратегии для достижения этой цели включают производство органических/неорганических нанокомпозитов, в которых непрерывной неорганической фазой является гидросиликат кальция — основной связующий компонент продуктов, созданных на основе цемента. Основные цели включают получение улучшенных технических свойств (например, модуля упругости и прочности) и повышение надежности. Было показано, что органические части (остатки) являются полезными

инструментами для наноструктурной модификации C-S-H [31, 32]. Оказывается, имеется ряд различных механизмов взаимодействия, которые приводятся ниже.

1.2.3 Адсорбция поверхности и прививка полимеров на местах дефекта

Одним из возможных механизмов является пересадка в местах отсутствия тетраэдров кремния в силикатной цепи, включающей C-S-H [33-34]. Анализ спектров Si MAS ЯМР указывает на увеличение отношения Q_2/Q_1 в результате взаимодействия нескольких органических молекул (например, гексадецил-триметил-аммония (HDTMA), полиэтиленгликоля (PEG), поливинилового спирта (PVA), полиакриловой кислоты (PAA) и метиленовой сини (MB)) [35]. Такое увеличение показывает, что химический сдвиг кремния в непосредственной близости к полимеру может имитировать сдвиг, полученный со связью Si-O-Si, приводя к очевидному увеличению числа сайтов Q_2 . Об этом свидетельствует схема (рисунок 1.3), на которой изображена модифицированная полимером наноструктура C-S-H.

Эффективность процесса прививки (включающего ионные силы или силы ван-дер-Ваальса) зависит от отношения C/S C-S-H, так как количество мест дефекта увеличивается с коэффициентом $C/S > 1,0$. Вполне возможно, что различия в результатах могут возникнуть из-за различий в процессах подготовки нанокомпозитов C-S-H. Данные ЯМР по взаимодействию полимеров C-S-H было подтверждено результатами других аналитических методов.

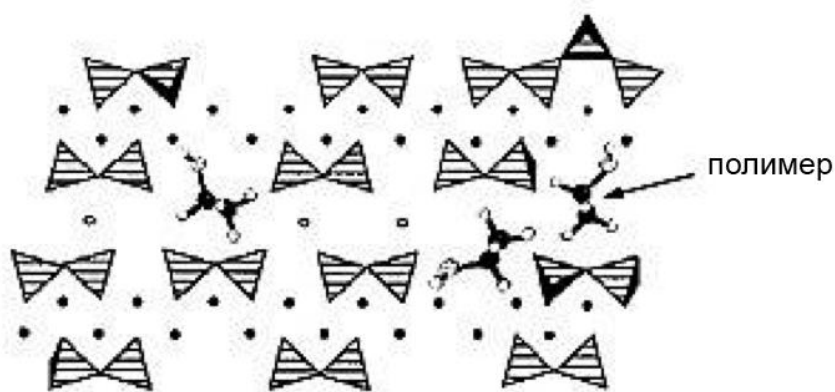


Рисунок 1.3 – Схема модифицированной полимером наноструктуры C-S-H

1.2.4 Заполнение пространства прослойки между листами C-S-H

Органические молекулы могут вставляться в пространство прослойки C-S-H [36,37]. Свидетельство процесса вставки основано в первую очередь на расширении базального интервала (002) синтетических C-S-H, как указано в спектре дифракции рентгеновских лучей. Степень расширения изменялась в зависимости от отношения C / S , методов синтеза (на месте или при обмене), типа молекул (не ионных, анионных или катионных), концентрации и pH [37]. Небольшие изменения в базальном пространстве C-S-H могут быть интерпретированы как свидетельство частичного заполнения на концах слоя [33, 34].

1.2.5 Фактические гибриды и ковалентная связь полимеров с C-S-H

Фактические гибриды, состоящие из алкильных цепей, ковалентно связанных с листами силиката, включающими C-S-H, также могут формироваться [24]. Алкильные цепи образуют двойной слой в пространстве прослойки. Базальное расстояние увеличивается в зависимости от длины алкильных цепей. Эти процессы включают в себя

совместный процесс сборки неорганических и органических компонентов во время осаждения нанокомпозитов.

Промежуточные замены тетраэтоксисилана органотриалкоксисиланом привели к образованию нанокомпозитов C-S-H с органическими группами, ковалентно связанными с неорганическими рамками C-S-H (рисунок 1.4) [38].

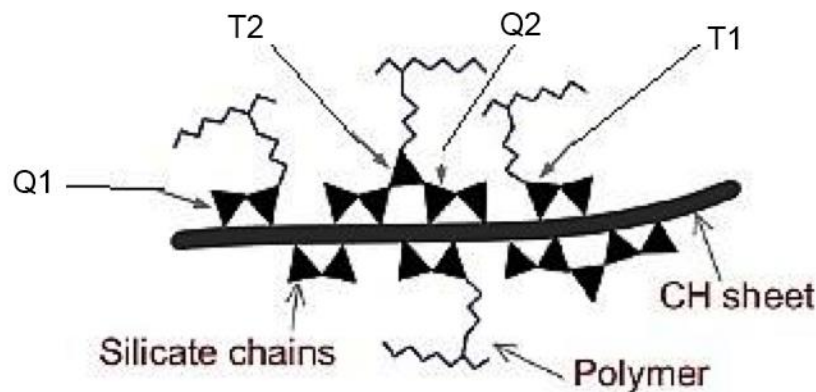


Рисунок 1.4 – Схема групп полимеров, привитых в местах кремния Т [29].

Нанокомпозиты с группами полимеров, привитых на местах кремния Т (то есть, местах дефекта), могут формироваться посредством реакции силилированных полимеров с пастами ОПЦ, (например, сополимерами полидиметилакриламида) (PDMA) и полибутадиен-г-оксиэтилена (РВОЕ), силилированных силанами Т) [38].

1.3 Контролируемое высвобождение добавка

В настоящее время широко используются химические добавки, главным образом, для контроля/изменения свойств как свежего, так и затвердевшего бетона. Наиболее распространенные добавки для цемента и бетона включают ускорители, замедлители состава, вещества,

захватывающие воздух и суперпластификаторы. Их успешное применение требует базовых знаний технологии бетона, стандартных процессов строительства и знаний о взаимодействиях цемента с примесью. Особая проблема, представляющая интерес для авторов, состоит в том, чтобы оптимизировать использование диспергаторов, таких как суперпластификаторы. Содержащих большие объемы дополнительных цементирующих материалов (SCM). Диспергирующие вещества, такие как суперпластификаторы, широко используются в этих бетонах. Однако, имеются практические проблемы, такие как потеря возможности придания форм бетону по истечении определенного времени, которые контролируются взаимодействием с компонентами цемента. Контроль сроков присутствия примесей в системах цемента имеет большое значение для оптимальной производительности.

Технология управления высвобождением примесей обеспечивает путь к длительной подаче химических веществ, сохраняя при этом их концентрацию в течение определенного периода времени. В области медицины лекарство, как правило, назначают в большой дозе в данный момент времени, а затем доза повторяется через несколько часов или дней. Этот метод не является экономичным и иногда приводит к разрушительным побочным воздействиям. Вследствие этого, большее внимание было сосредоточено на методах поставки лекарств непрерывно в течение длительных периодов времени и в контролируемом режиме. Основным способом достижения этого контролируемой поставки был осуществлен в результате включения химических веществ в полимеры [39], биоразлагаемых наночастиц [40], гидрогелей [41] и других материалов. Эта технология в настоящее время охватывает многие области и включает фармацевтические [42] и сельскохозяйственные продукты [43],

косметику [44], хозяйственные продукты [45] и в последнее время строительство [46].

1.4 Разработка бетонов с использованием кремнезема

Первичным источником кремнезема в растворе является химическое выветривание силикатных минералов, образованных при высоких температурах и давлениях. Помимо этого, кремнезем также образуется при формировании и изменении глинистых минералов в почвах и горячих источниках. Морской диагенез глин, вероятно, не дает большое количество кремнезема для раствора. Основным источником растворимой двуокиси кремния в ранней диагностике отложений является растворение остатков кремнистых организмов. Растворимость кремнезема, находящегося в залежах пород глубоко под землей, имеет связь с коэффициентами давления и температуры [47]. Кремний является одним из наиболее распространенных элементов. Он имеет довольно низкую растворимость и, как правило, при растворении в воде довольно мало взаимодействует с ее молекулами. Кремнезем обычно можно обнаружить в водных ресурсах в трех разных формах: реактивной, коллоидной и в виде взвешенных частиц (например, песка). При этом реактивной является та часть растворенного кремнезема, которая легко вступает в реакцию в стандартном колориметрическом тесте, а коллоидальной – та, которая не вступает в реакцию [48,49].

Базовой структурой силиката является тетраэдр кремния (как показано на рисунке 1.5), который состоит из атома кремния с одним центром, связанного с четырьмя атомами кислорода, по одному в каждом углу силиката. Тетраэдр может быть сформирован по отдельности или во множестве в виде колец, цепочек, листов или рамок. Кристаллическая

структура силиката может быть сформирована путем повторения кремниевого тетраэдра, ориентированного определенным образом в трехмерном пространстве[50,51].

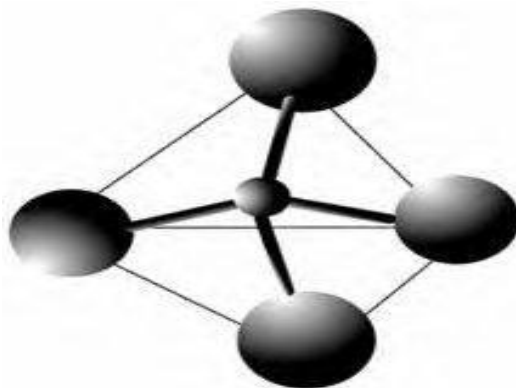


Рисунок 1.5 – Тетраэдр кремния [50].

Рисунок(1.6) показывает структуру кварца (SiO_2), в которой диоксид кремния является полностью кристаллическим. Каждый тетраэдр кремния связан с ионами кислорода, а каждый ион кислорода связан с двумя ионами кремния для достижения электрической нейтральности. Однако на поверхности развиваются свободные отрицательные заряды, так как структура связана с тремя атомами кислорода вместо четырех. Такие структуры являются химически и механически устойчивыми, непроницаемыми, и реагируют только на поверхности[52].

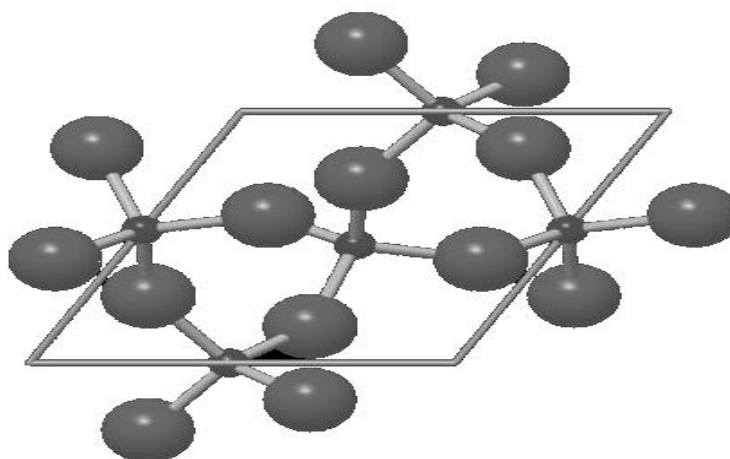


Рисунок 1.6. Структура кварца (диоксида кремния) [50]

Реактивная форма – это диоксид кремния, растворенный в воде, образующий соединение монокремниевой кислоты (H_4SiO_4), как показано в уравнении 1:



В этой форме диоксид кремния является относительно неионизированным в большинстве сред с естественными уровнями pH. При pH 8,5 только 10% монокремниевой кислоты ионизируется; при увеличении уровня pH от 9 до 10, ионизация по-прежнему составляет лишь 50% (Уравнение 2).

$$\text{PKa} = \frac{[\text{H}_3\text{SiO}_4][\text{H}^+]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} = 9-10 \quad (2)$$

Коллоидными видами, как правило, считают либо кремний, который полимеризовался с многочисленными частицами диоксида кремния, либо кремний, который образовал свободные связи с органическими соединениями или с другими сложными неорганическими соединениями - обычно это структуры алюминия и оксида кальция.

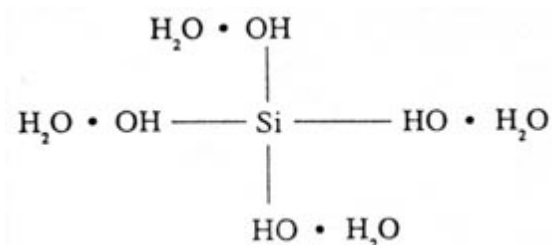


Рисунок 1.7. Структура монокремниевой кислоты

Силикат также играет важную роль в измерениях щелочности, так как он титруется с кислотой с помощью реакции, отображенной в уравнении 3:



Например, при pH 9,7 на каждые 100 мэкв (мг-экв) силиката приходится 58 мг-экв щелочности из числа общей щелочности. Таким образом, для водных ресурсов с высокими уровнями pH, содержащих значительные количества кремнезема, это уравнение должно быть

включено в расчеты щелочности, чтобы создать правильно сбалансированный анализ воды.

Обычно общий уровень гидратации цемента является суммой уровня гидратации составляющих его отдельных компонентов. Изучение этого свойства цемента привело к образованию затвердевшей цементной пасты с пористостью, повышением температуры и химической усадкой при затвердении. Очень важно оценить гидратацию цемента, так как существует большая связь гидратации с пористостью, теплотой гидратации, развитием прочности, химической усадкой и аутогенной деформацией, из которых последняя является серьезной причиной трещин матриц на основе затвердевшего цемента, обладающих низким соотношением воды к цементу[53,56].

В данной работе, исследовалось поглощение раствора кремнезема капиллярными порами в бетонном изделии и повышение уровня строительно-технических свойств цементных изделий.

2 ПАРАМЕТРЫ МЕТОДА ПОГЛОЩЕНИЯ КРЕМНЕЗОЛЯ ЯЧЕИСТЫМИ БЕТОНАМИ РАЗНОЙ СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ И МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОНОВ

2.1 Методы и методики исследования

Для исследования качественного и количественного состава исходных и полученных материалов, физическо-механических, физико-химических, и физико-технических свойств полученных образцов, были выбраны как стандартные методы, так и описанные в литературе методики. Для изучения поглощение раствора кремнезема по капиллярным порам в бетонной конструкции и повышения уровня строительно-технических свойств цементных изделий.

Стандарты методов испытания исходных и полученных материалов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Стандарты методов испытания

Показатель	ГОСТ
1	2
<u>Вяжущие</u>	
Предел прочности при сжатии и при изгибе	310.4-81
Нормальная густота, сроки схватывания, равномерность изменения объема	310.3-76
Тонкость помола по остатку на сите, % по массе	310.2-76
<u>Заполнители</u>	
Зерновой состав песка	8735-88 п.3
Содержание в песке пылевидных и глинистых частиц	8735-88 п.5
Содержание глины в комках	8735-88 п.4
Содержание органических примесей	8735-88 п.6
<u>Добавки для бетонов. Пенообразующие добавки.</u>	
Эффективность действия	30459-2008 п.8.5.3

Продолжение табл. 2.1

1	2
Кратность пены	Р 50588-93 п.5.2
Устойчивость пены	Р 50588-93 п.5.2
Коэффициент стойкости пены	СН 277-80
<u>Смеси бетонные</u>	
Определение удобоукладываемости	10181.1-2000
Определение плотности	10181.2-2000
<u>Мелкозернистые бетоны</u>	
Определение прочности при сжатии	10180-2012
Определение водонепроницаемости	12730.5-84
Определение морозостойкости	10060.2-2012
<u>Пенобетоны</u>	
Определение прочности при сжатии	10180-2012
Определение влажности	12730.2-78
Определение усадки	25485-89 Прил. 2
Определение коэффициента теплопроводности	7076-99
Определение коэффициента паропроницаемости	12852.5-77
Определение сорбционной влажности	12852.6-77
Определение морозостойкости	25485-89 Прил. 3

2.2 Составы бетонных смесей

В качестве объектов исследования были выбраны пенобетоны средней плотности D400, D500, D600 и мелкозернистый бетон D2000 (таблица 2.2), которые характеризуются соответствующими величинами водопоглощения.

В дальнейшем производились систематические исследование технологии поглощения, для чего приготавливались образцы-балочки $4 \times 4 \times 16 \text{ см}^3$ и кубы $10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$, которые твердели в стандартных условиях и которые помещались в раствор кремнезоля на глубину 1 см в разные сроки твердения. Опыты проводились на модельном растворе кремнезоля, полученного на катионообменной колонке из раствора Na_2SiO_3 , а также на промышленном растворе кремнезоля.

Таблица 2.2 – Составы исходных бетонных смесей

Марка по средней плотности пенобетона, кг/м ³	Расход материалов на 1м 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 2см. 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.

2.3 Параметры промышленного кремнезоля, произведенного компанией ООО «Ситек»

- SiO₂ – 30,5%
- pH – 10,2
- Вязкость – 6,8 МПа*с
- Na₂O – 0,35%
- Плотность – 1,205 г/см³
- Размер частиц – 12 нм

Промышленный раствор разбавлялся до разных концентраций, помещался в ванну, в которую далее были погружены образцы (рисунок 2.1).

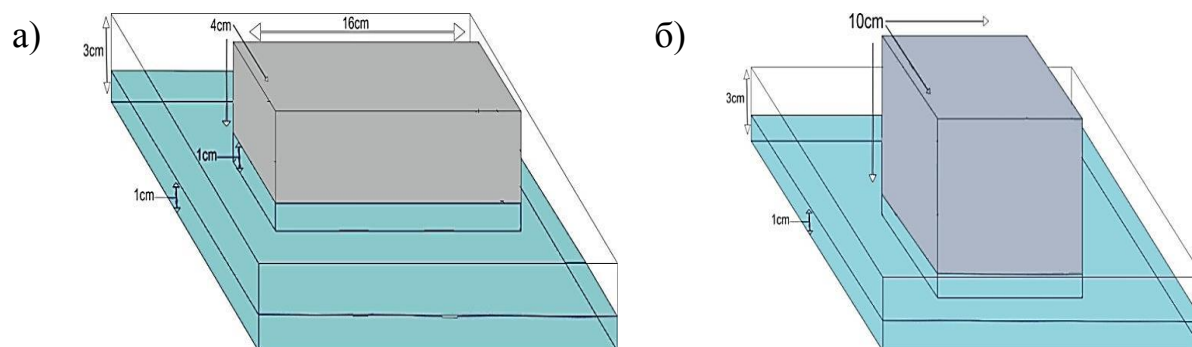


Рисунок 2.1 – Схема проведения эксперимента по поглощению образцов бетонов раствора кремнезоля: а) балочки 4x4x16 см³ и б) кубы 10x10x10 см³

2.4 Изменение массы образцов в зависимости от времени выдержки в растворе кремнезоля разных концентраций

В начале эксперимента было определено время максимального насыщения, который показывает, что 10 часов достаточно время для насыщения, далее были определены концентрационная зависимость раствора кремнезоля, времени предварительного твердения образцов перед поглощением кремнезоля (рисунок 2.2).

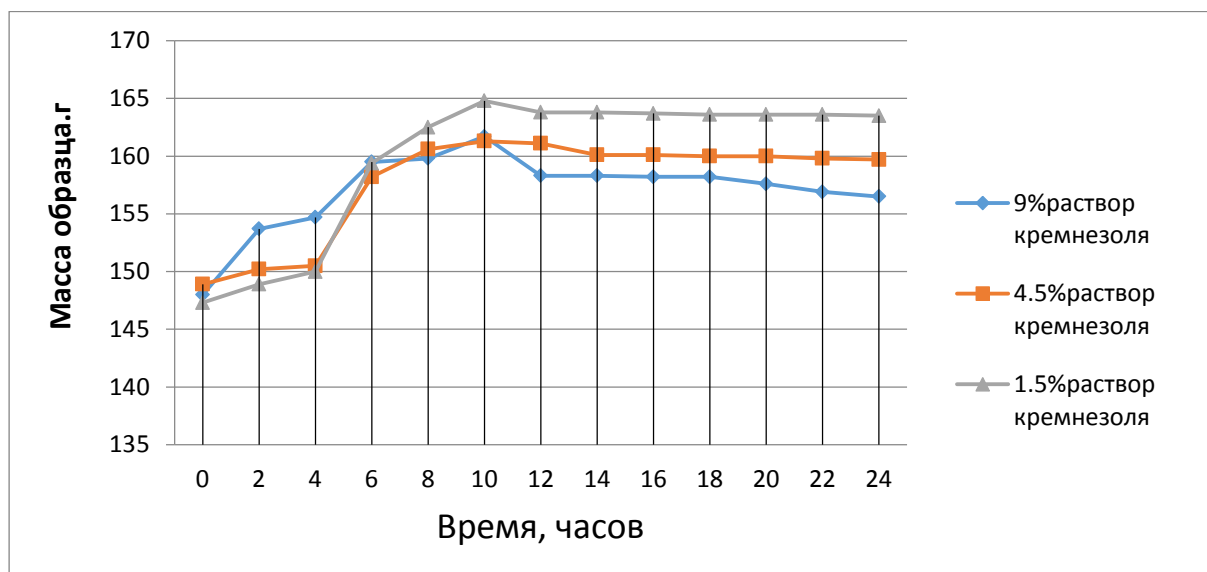


Рисунок 2.2 – Изменение массы образцов $4 \times 4 \times 16 \text{ см}^3$ в зависимости от времени выдержки в растворе кремнезоля разных концентраций (D600)

Зависимость, представленная на рисунке 3.2 характерна для бетонов разной средней плотности.

2.5 Концентрационная зависимость прочности при сжатии в возрасте 28 суток

В данной части работы было проведено исследование влияния поглощенного кремнезоля на прочность образцов при сжатии в возрасте 28 суток в зависимости от концентрации кремнезоля. Изготавливались образцы-балочки $4 \times 4 \times 16 \text{ см}^3$ и кубы $10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$, которые твердели в стандартных условиях

Таблица 2.3 – 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	0,5/108	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	14,5/103	15,1/107	24,61 / 174	19,52 / 139	18,20 / 129	17,57 / 125	16,89 / 120	16,33 / 116

В работе были проведены исследования зависимости от концентрации кремнезоля. В качестве исследуемых, были выбраны растворы с концентрацией 1.5%, 3%, 4.5%, 6%, 7.5% и 9%. В таблице 3.3 приведены данные которые показывают, что лучшая концентрация равна 1,5% потому что прочность на сжатии в возрасте 28 суток самая высокая.

Как видно из рис. 3.3, 3.4, 3.5 и 3.6, при концентрации 1.5% прочность на сжатии в возрасте 28 суток самая высокая.

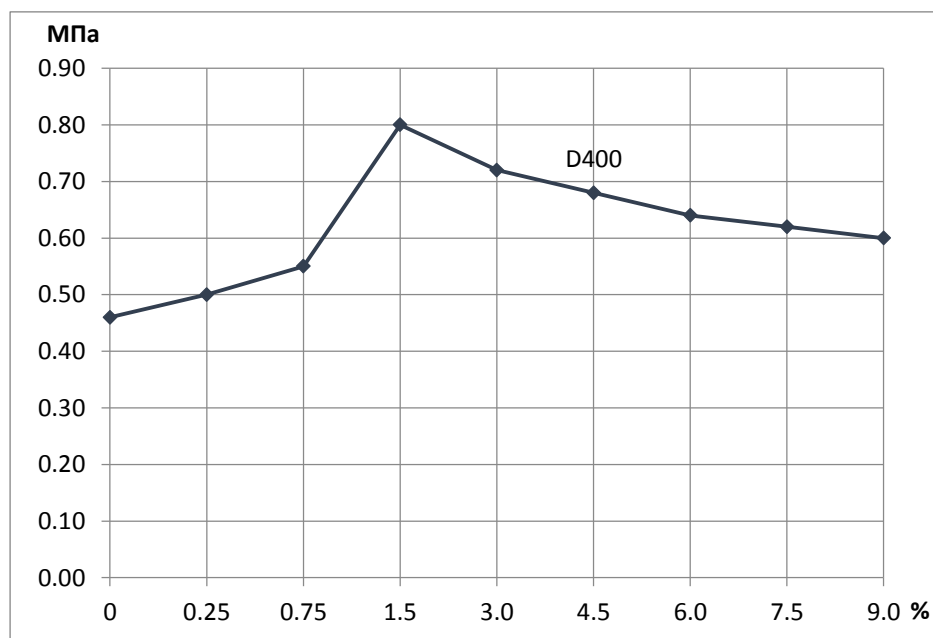


Рисунок 2.3 –Прочность образцов D400 при сжатии в возрасте 28 суток в зависимости от концентрации кремнезоля, МПа

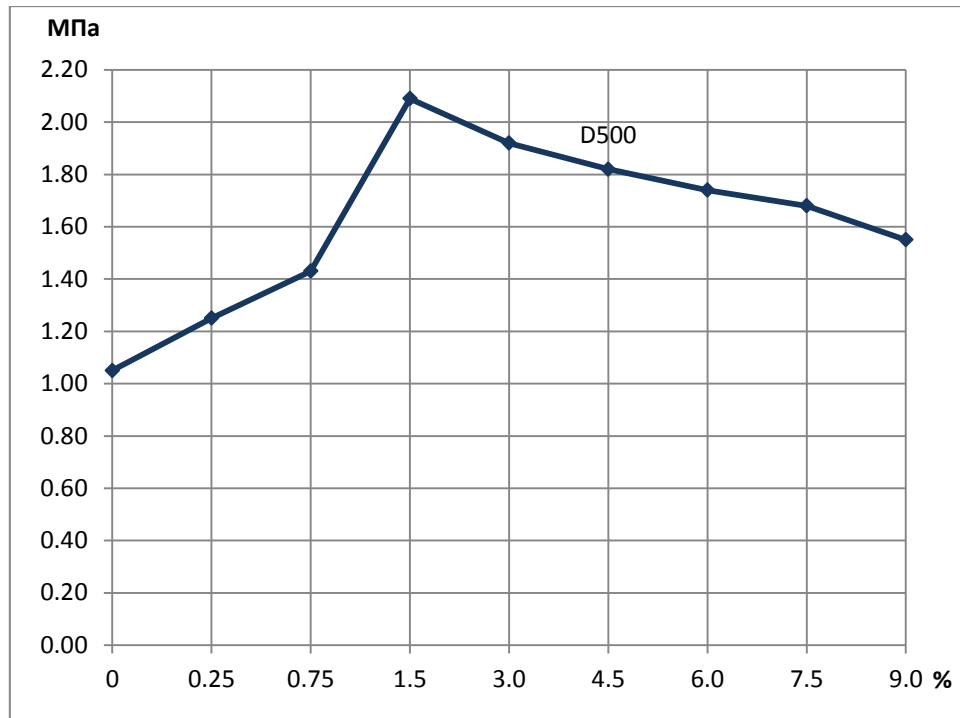


Рисунок 2.4 – Прочность образцов D500 при сжатии в возрасте 28 суток в зависимости от концентрации кремнезоля, МПа

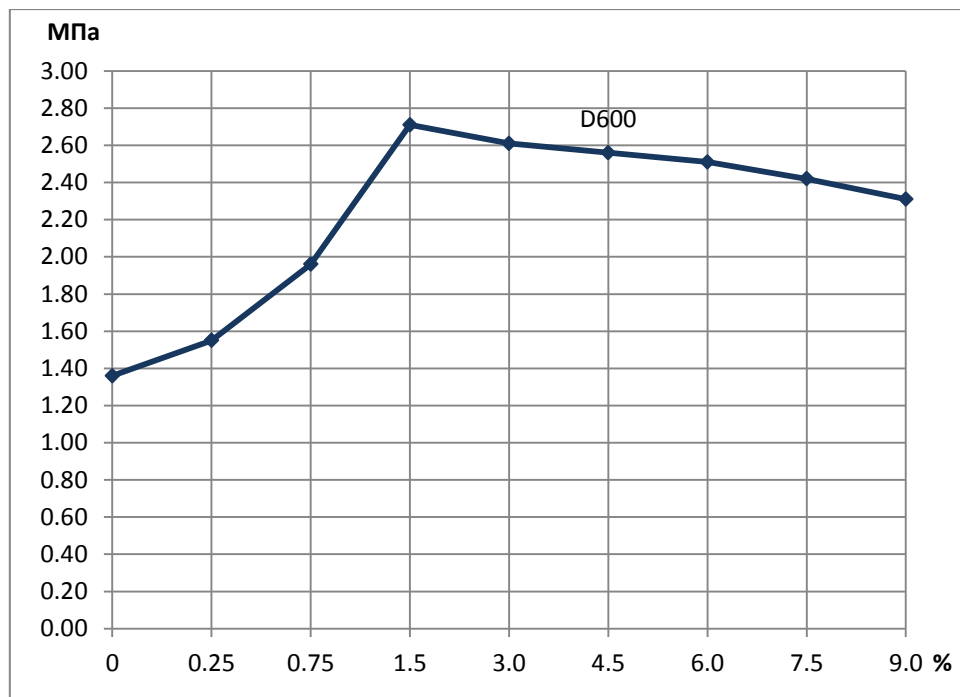


Рисунок 2.5 – Прочность образцов D600 при сжатии в возрасте 28 суток в зависимости от концентрации кремнезоля, МПа

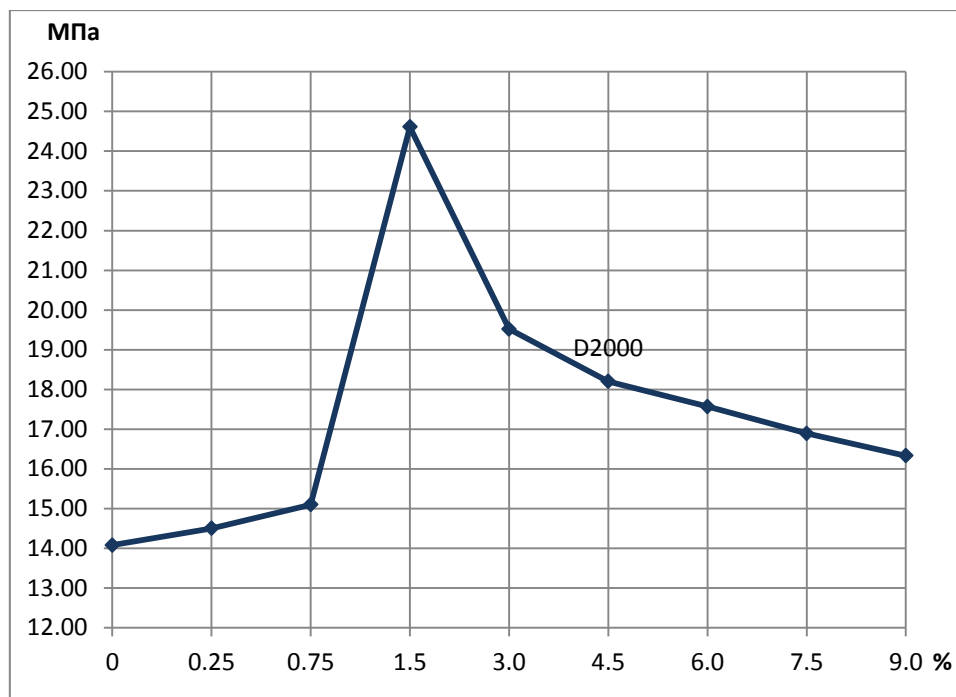


Рисунок 2.6 – Прочность образцов D2000 при сжатии в возрасте 28 суток в зависимости от концентрации кремнезоля, МПа

2.6 Концентрационная зависимость прочности на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток

В данной части работы было проведено исследование с поглощенным кремнезолом по влиянию на прочность образцов при изгибе в возрасте 28 суток в зависимости от концентрации кремнезоля.

В работе были проведены исследования зависимости от концентрации кремнезоля. В качестве исследуемых, были выбраны растворы с концентрацией 1.5%, 3%, 4.5%, 6 %, 7.5% и 9%. В таблице 3.4 приведены данные которые показывают, что лучшая концентрация равна 1,5%, потому что прочность на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток самая высокая.

Таблица 2.4 – Прочность на растяжение при изгибе МПа/% образцов в возрасте 28 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	0,155/110	0,26 / 184	0,24 / 172	0,22 / 157	0,2 / 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

Как видно из рис. 2.7, 2.8, 2.9 и 2.10, концентрация 1.5% лучшая, потому что прочность на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток самая высокая.

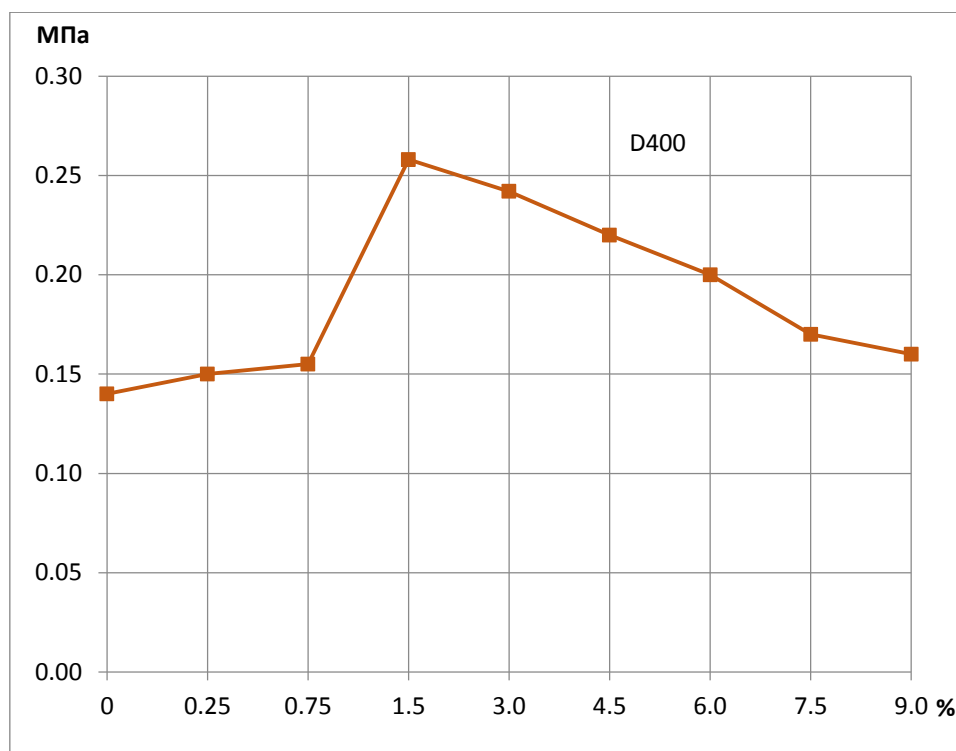


Рисунок 2.7 – Концентрационная зависимость прочности D400 на растяжение при изгибе, МПа

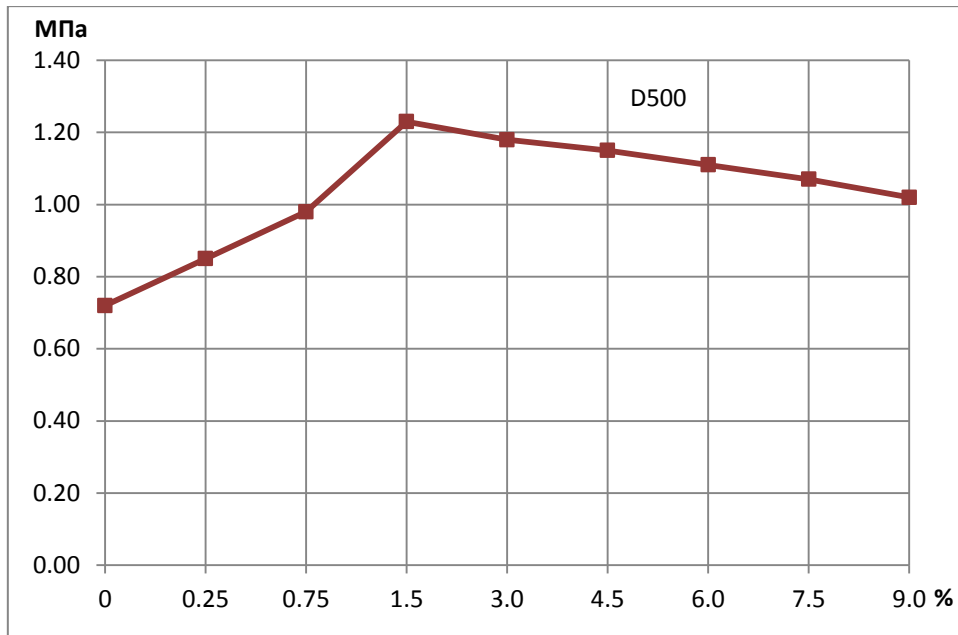


Рисунок 2.8 – Концентрационная зависимость прочности D500 на растяжение при изгибе, МПа

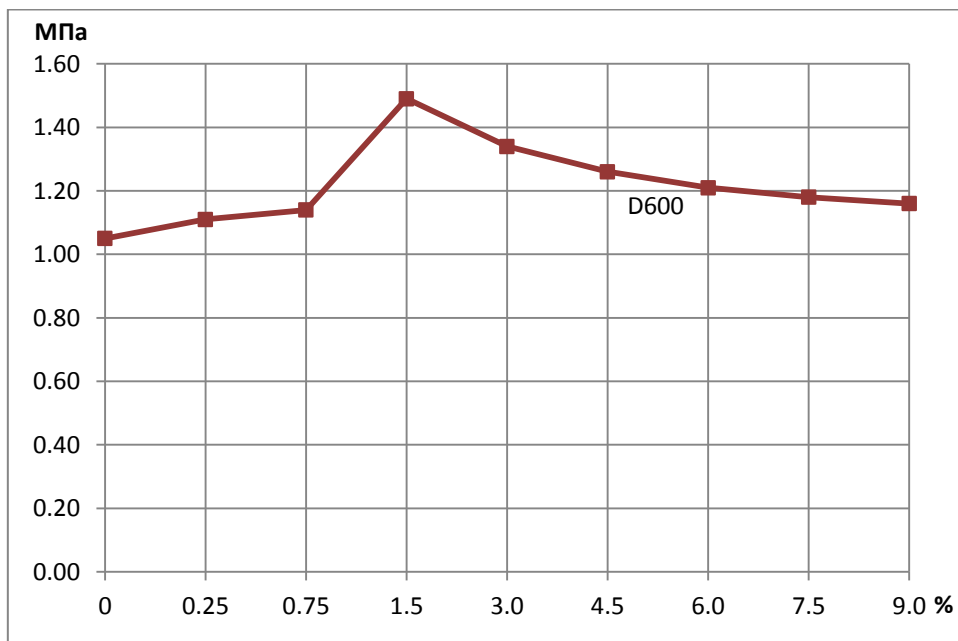


Рисунок 2.9 – Концентрационная зависимость прочности D600 на растяжение при изгибе, МПа

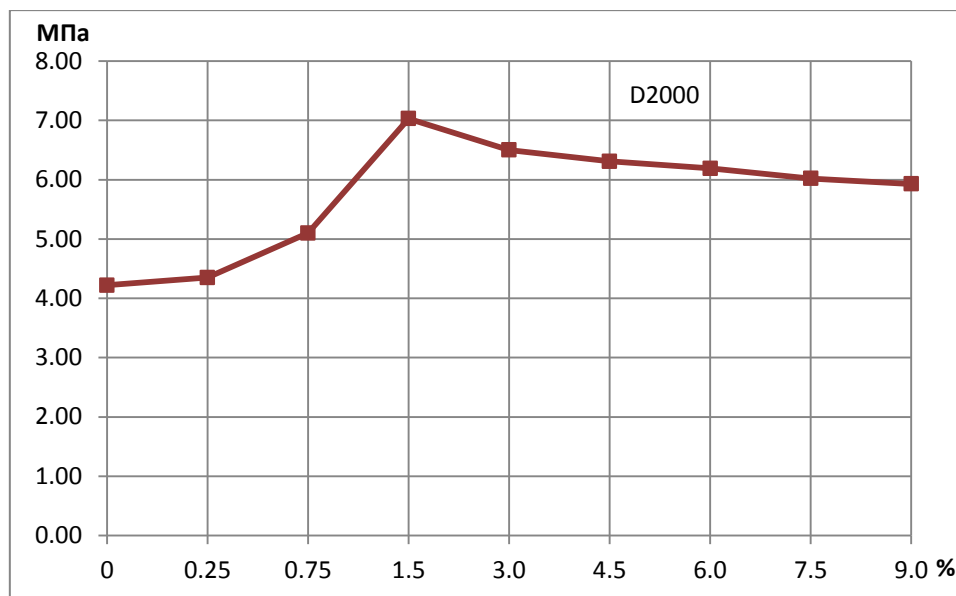


Рисунок 2.10 – Концентрационная зависимость прочности D2000 на растяжение при изгибе, МПа

2.7 Прочность образцов при сжатии в возрасте 28 суток в зависимости от времени твердения перед поглощением кремнезоля

В данной части работы было проведено исследование поглощенного кремнезема, который взаимодействует с образцами изделий предварительно 3, 5, 7, 14, 21 и 28 суточного твердения (таблица 2.5). Из таблицы 2.5 следует, что возраст, равный 3-х суточному твердению, лучший, потому что прочность на растяжение при сжатии в 28 суток самая высокая.

Таблица 2.5 – Прочность образцов при сжатии в возрасте 28 суток в зависимости от времени твердения перед поглощением кремнезоля, МПа / %

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

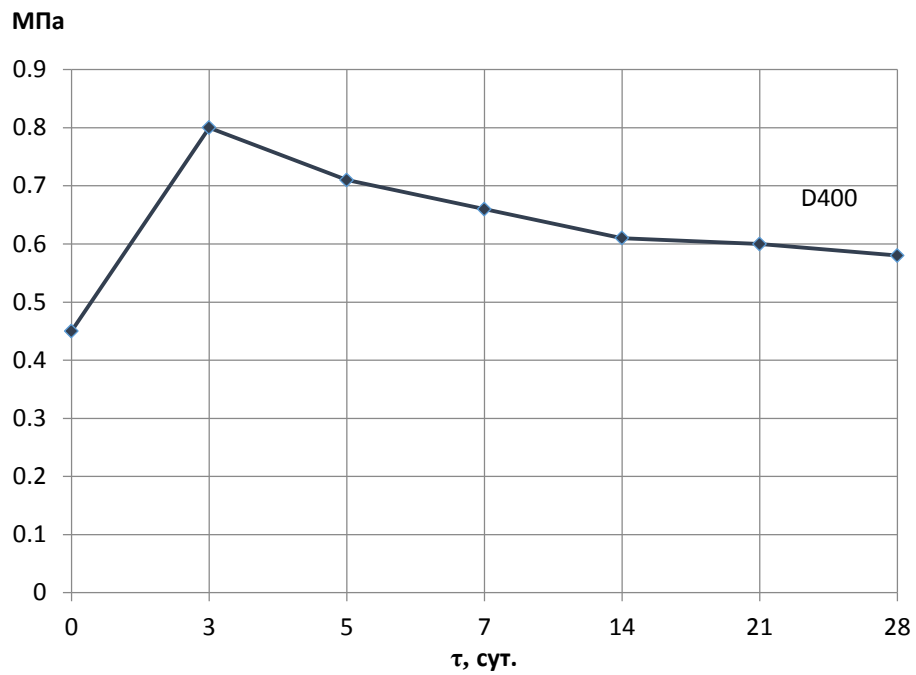


Рисунок 2.11 – Прочность образцов D400 при сжатии в возрасте 28 суток в зависимости от времени твердения перед поглощением кремнезоля, МПа

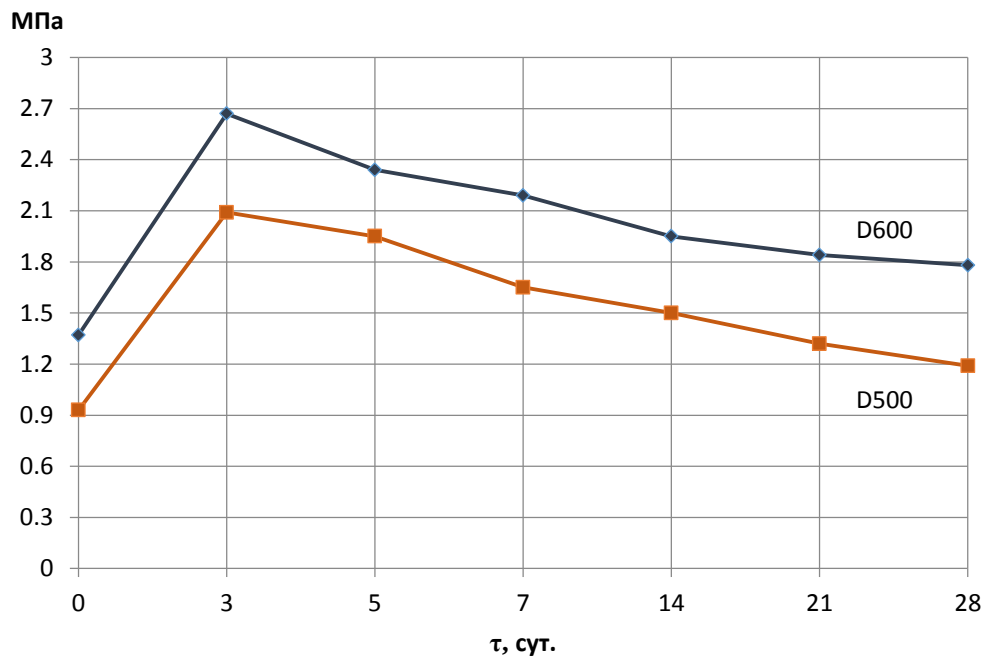


Рисунок 2.12 – Прочность образцов D500 и D600 при сжатии в возрасте 28 суток в зависимости от времени твердения перед поглощением кремнезоля, МПа.

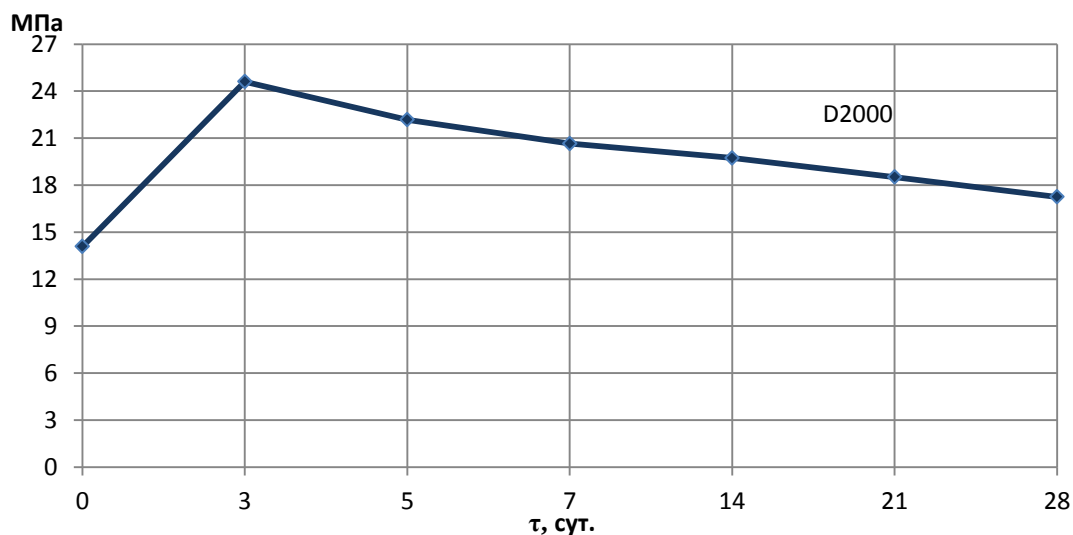


Рисунок 2.13 – Прочность образцов D2000 при сжатии в возрасте 28 суток в зависимости от времени твердения перед поглощением кремнезоля, МПа

2.8 Прочность образцов на растяжение при изгибе в возрасте 28 суток в зависимости от времени твердения перед поглощением кремнезоля

В данной части работы было проведено исследование поглощенного кремнезема, который взаимодействует с образцами изделий предварительно 3, 5, 7, 14, 21 и 28 суточного твердения – таблица 3.6.

Таблица 2.6 – Зависимости прочности на растяжения при изгибе от времени твердения перед поглощением кремнезоля, МПа / %

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	0,196 / 140	0,192 / 137	0,188 / 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

В работе были проведены исследования зависимости от возраста бетона. В таблице 2.6 приведены данные, из которых видно, что лучший

возраст равен 3-х суточному твердению , потому что прочность на растяжения при изгибе в 28 суток самая высокая.

Как видно из рис. 2.14, 2.15 и 2.16 3-суточная выдержка изделий перед погружением в раствор кремнезоля обеспечивает наилучшую прочность на растяжения при изгибе.

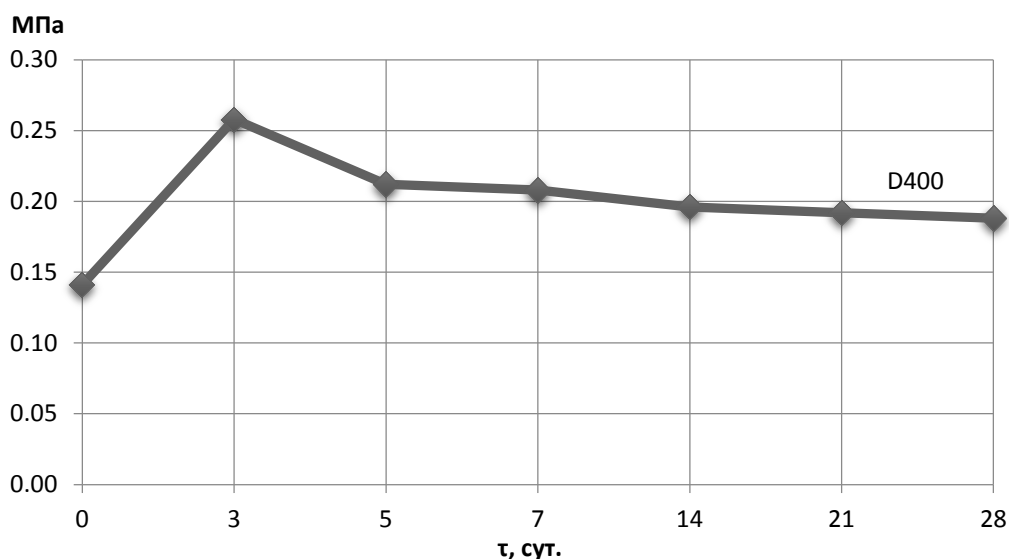


Рисунок 2.14 – Зависимости прочности на растяжения при изгибе D400 от времени твердения перед поглощением кремнезоля, МПа

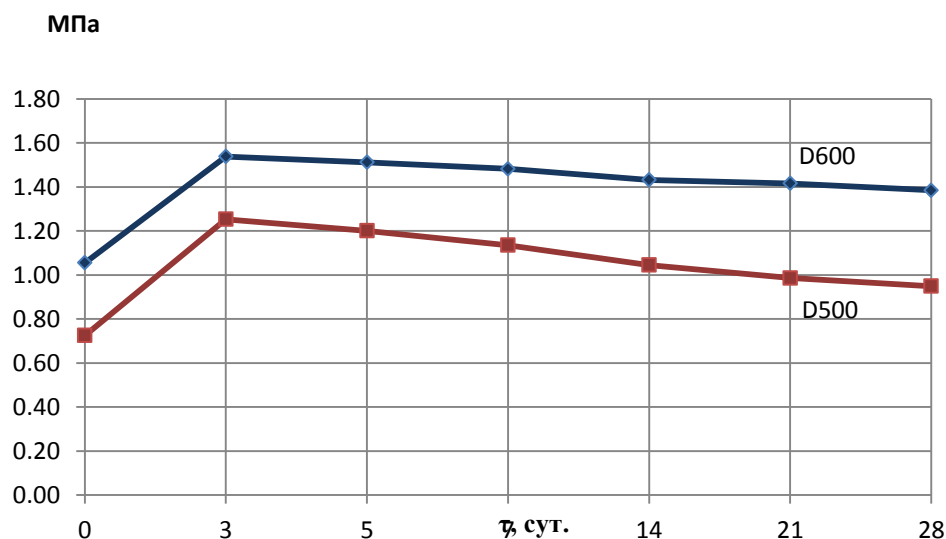


Рисунок 2.15 – Зависимости прочности на растяжения при изгибе D500 и D600 от времени твердения перед поглощением кремнезоля, МПа

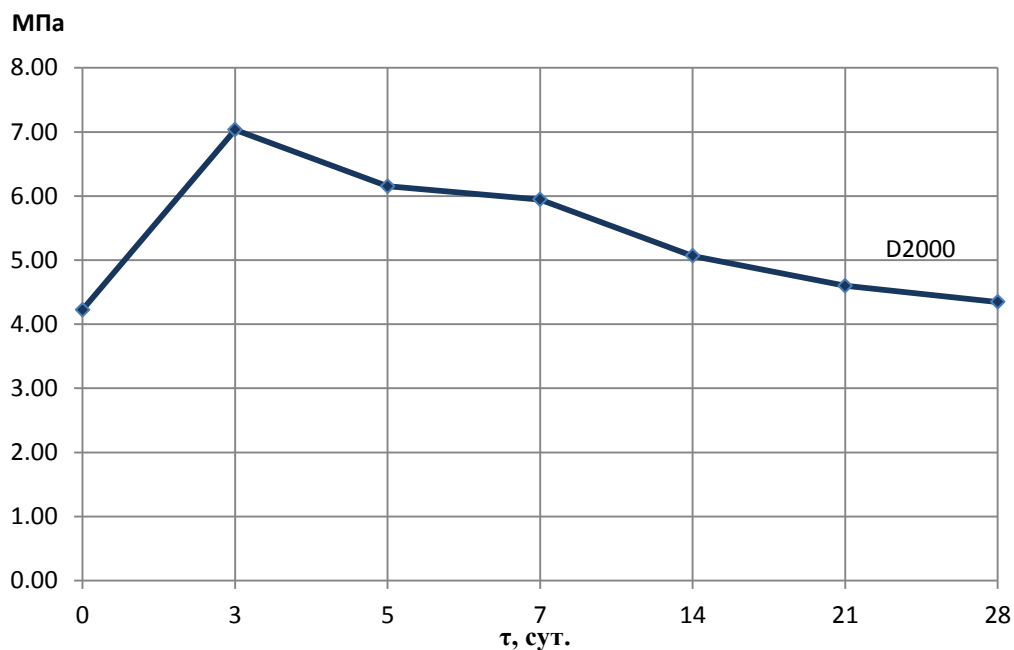


Рисунок 2.16 – Зависимость прочности D2000 на растяжения при изгибе от времени твердения перед поглощением кремнезоля, МПа

2.9 Кинетика изменения прочности при сжатии в зависимости от времени

В этой части работы были проведены систематические исследования кинетики изменения прочности при сжатии в возрасте до одного года (табл. 2.7).

В таблице 2.7 приведены данные, что прочность при сжатии растёт в течении года, что подтверждают рисунки 2.17, 2.18, 2.19 и 2.20.

Таблица 2.7 – Кинетика изменения прочности при сжатии в зависимости от времени, МПа

Средняя плотность, кг / м ³	Прочность образцов при сжатии, МПа., в возрасте, сут.				
	28	45	90	180	365
1	2	3	4	5	6
D400 (контр.)	0,46	0,48	0,5	0,52	0,56
D400 (с золев)	0,8	0,85	0,91	0,96	1,04
D500 (контр.)	0,92	1,01	1,09	1,10	1,24

Продолжение табл. 2.7

1	2	3	4	5	6
D500 (с золем)	1,65	1,82	1,92	2,00	2,08
D600 (контр.)	1,36	1,38	1,43	1,51	1,56
D600 (с золем)	2,68	2,84	2,9	2,94	2,98
D2000 (контр.)	14,08	15,21	15,98	16,34	16,78
D2000 (с золем)	24,61	25,91	26,77	27,46	28,05

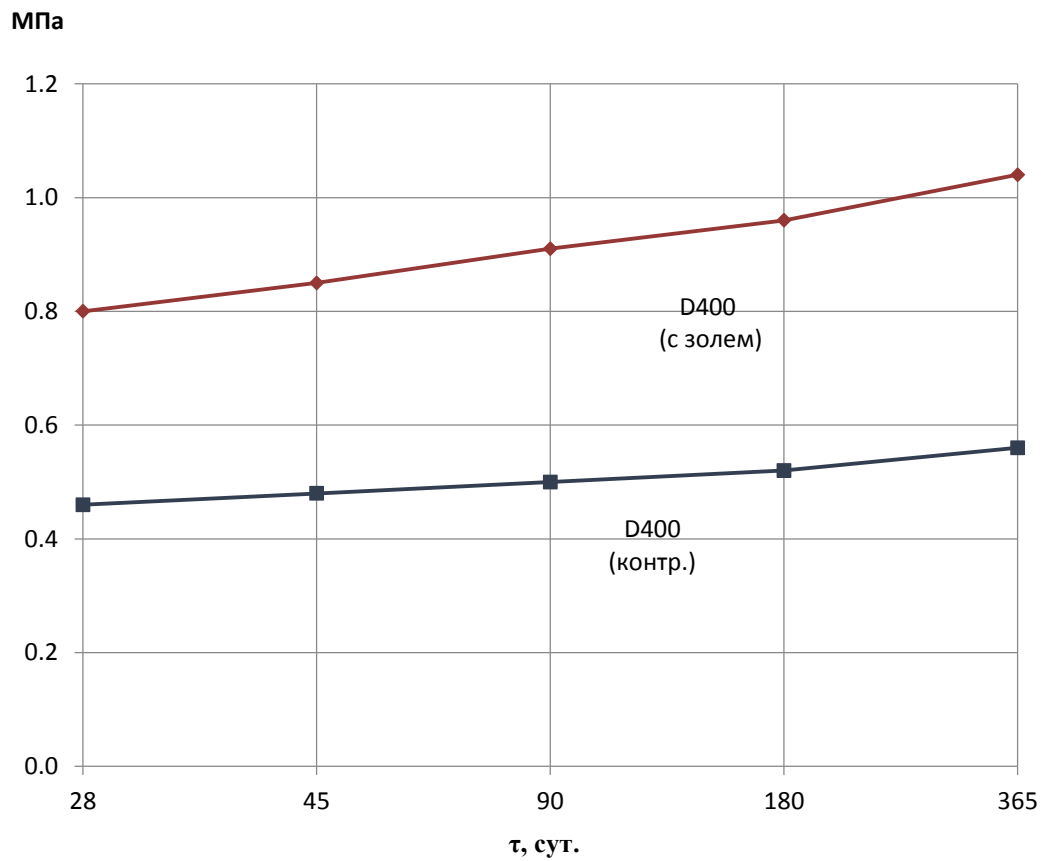


Рисунок 2.17 – Кинетика изменения прочности D400 при сжатии в зависимости от времени, МПа

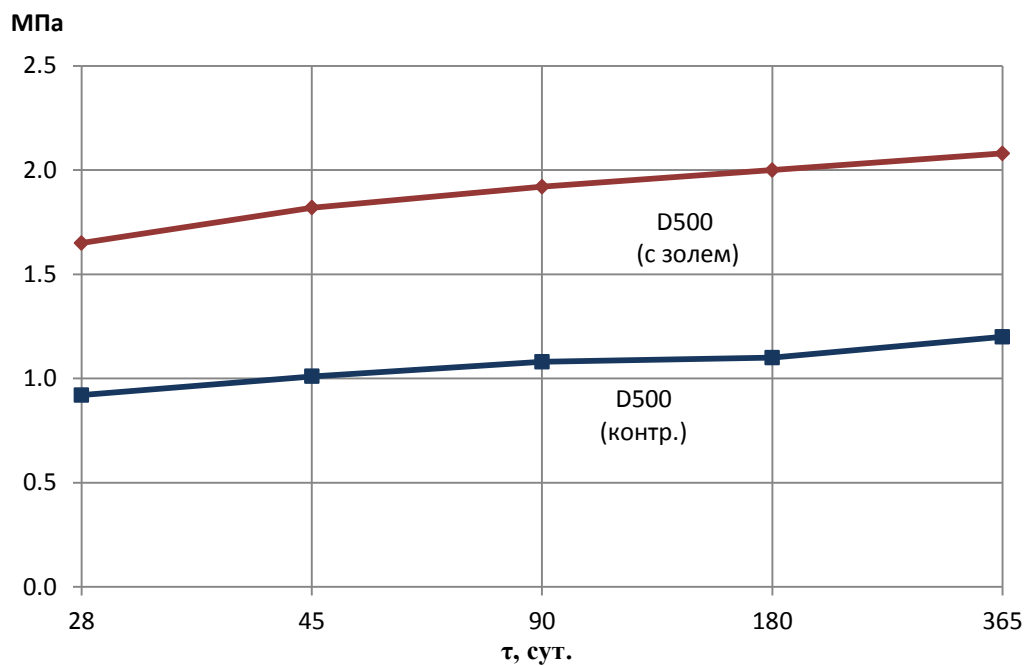


Рисунок 2.18 – Кинетика изменения прочности D500 при сжатии в зависимости от времени, МПа

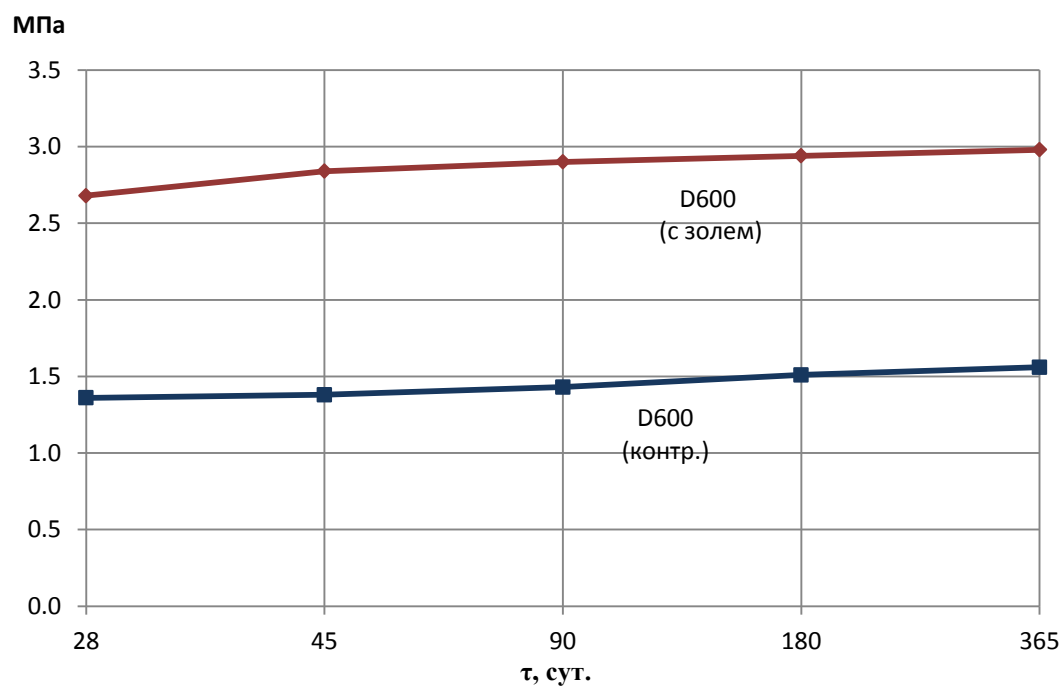


Рисунок 2.19 – Кинетика изменения прочности D600 при сжатии в зависимости от времени, МПа

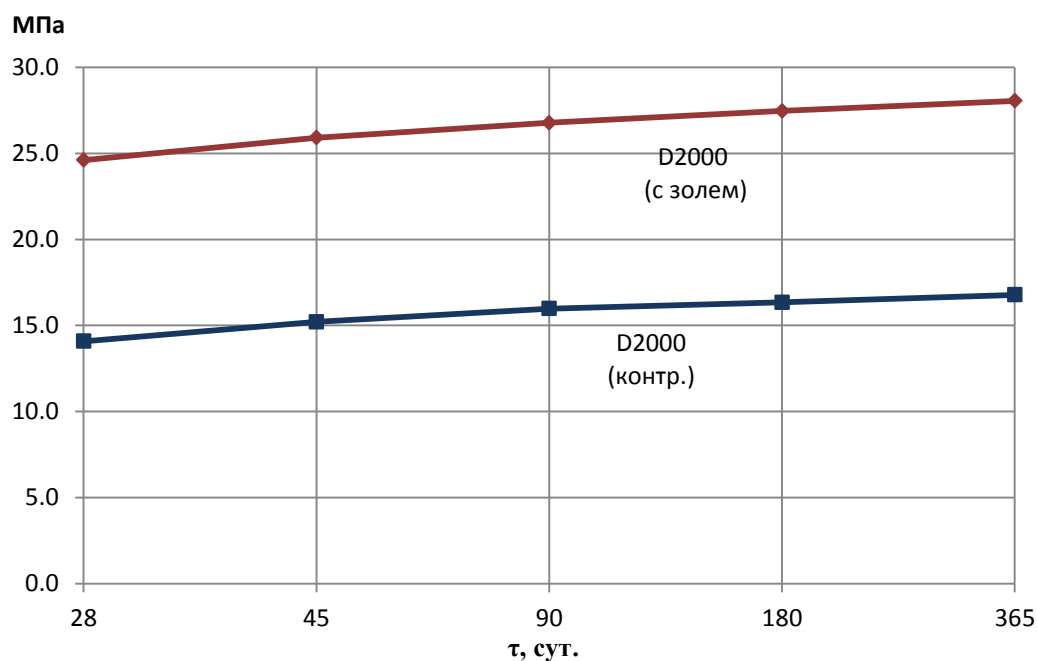


Рисунок 2.20 – Кинетика изменения прочности D2000 при сжатии в зависимости от времени, МПа

2.10 Кинетика изменения прочности на растяжение при изгибе в зависимости от времени

В этой части работы были проведены систематические исследования кинетики изменения прочности на растяжение при изгибе в возрасте до одного года (табл. 2.8).

Таблица 2.8 – Кинетика изменения прочности на растяжение при изгибе в зависимости от времени, МПа

Средняя плотность, кг / м ³	Прочность образцов на растяжение при изгибе во времени, сутки				
	28	45	90	180	365
1	2	3	4	5	6
D400 (контр.)	0,141	0,144	0,149	0,153	0,158
D400 (с золев)	0,257	0,262	0,27	0,282	0,288
D500 (контр.)	0,72	0,732	0,735	0,741	0,745

Продолжение табл. 2.8

1	2	3	4	5	6
D500 (с золем)	1,14	1,18	1,25	1,30	1,33
D600 (контр.)	1,06	1,09	1,11	1,14	1,18
D600 (с золем)	1,48	1,50	1,51	1,53	1,54
D2000 (контр.)	4,23	4,35	4,39	4,45	4,50
D2000 (с золем)	7,03	7,25	7,44	7,75	8,12

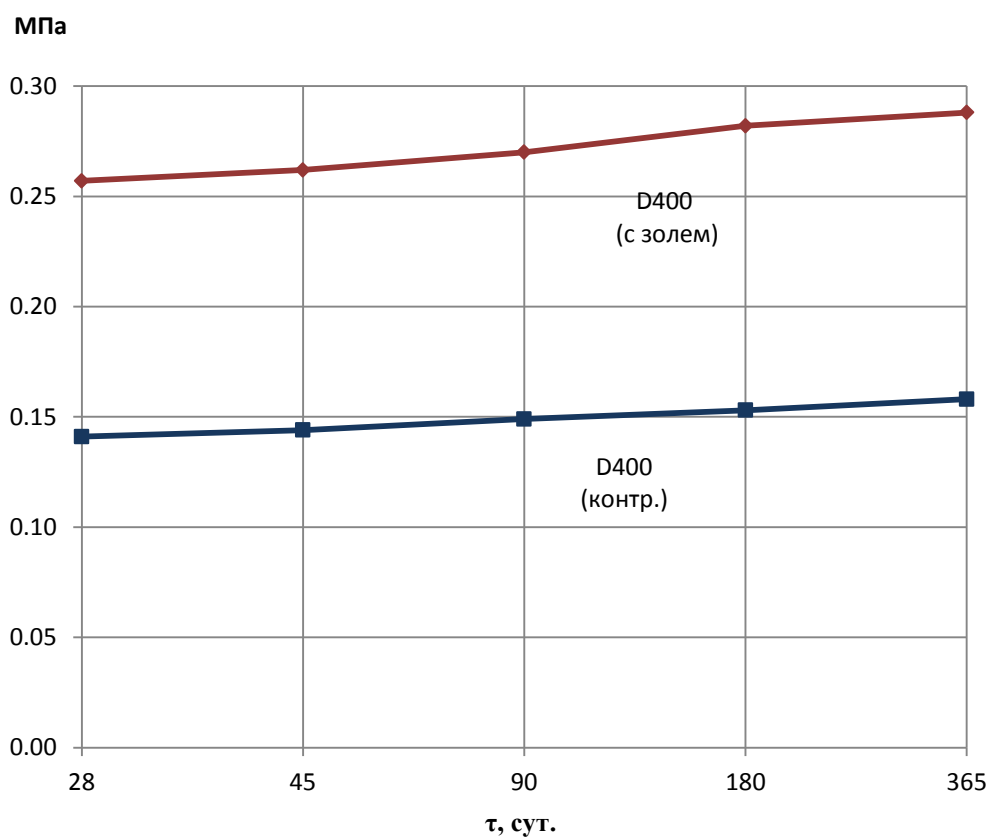


Рисунок 2.21 – Кинетика изменения прочности D400 на растяжение при изгибе зависимости от времени, МПа

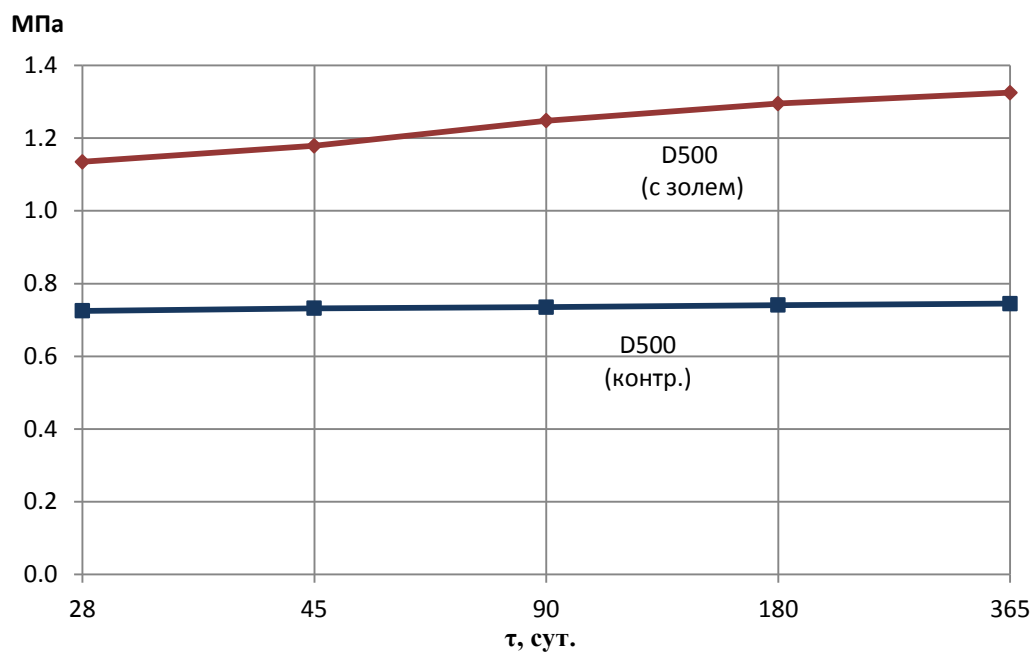


Рисунок 2.22 – Кинетика изменения прочности D500 на растяжение при изгибе зависимости от времени, МПа

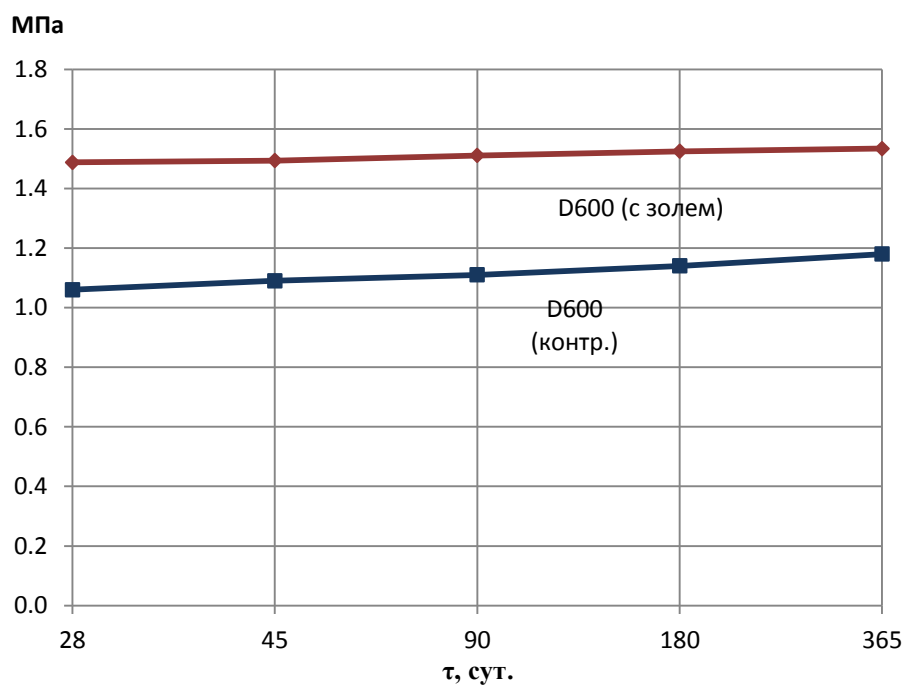


Рисунок 2.23 – Кинетика изменения прочности D600 на растяжение при изгибе зависимости от времени, МПа

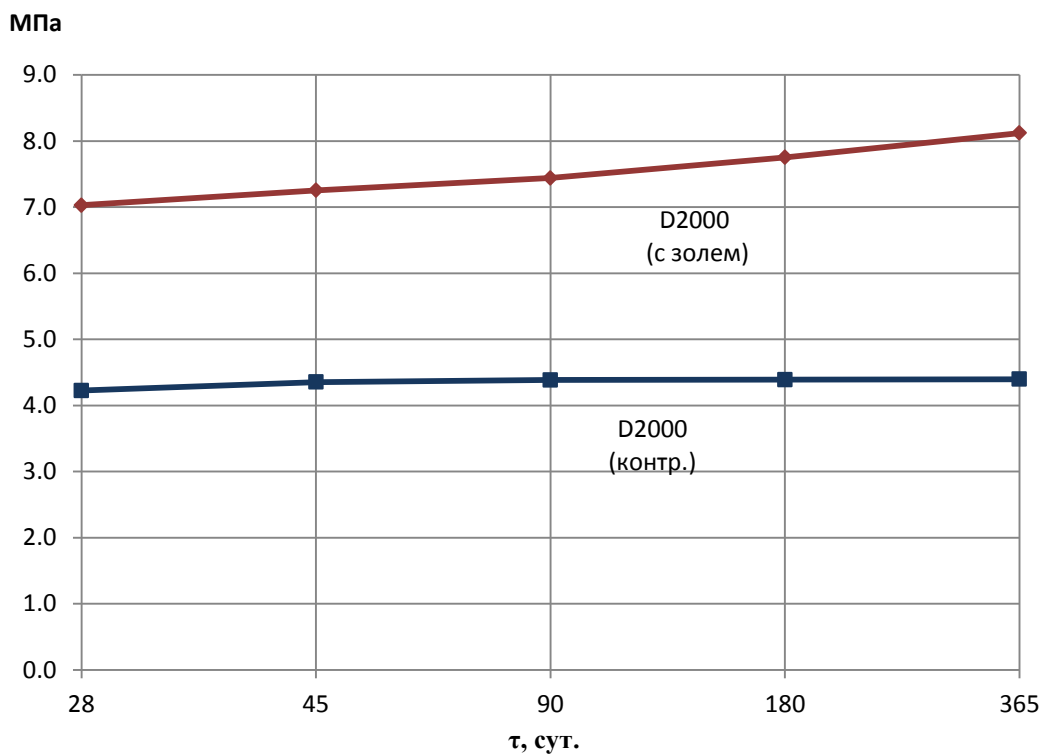


Рисунок 2.24 – Кинетика изменения прочности D2000 на растяжение при изгибе в зависимости от времени, МПа

2.11 Ёмкость поглощения и количество гидросиликатов кальция

В работе, было определено количество поглощаемого кремнезоля с учетом массы поглощенного раствора и его процентной концентрации, (таблица 2.9). Это количество было названо ёмкостью поглощения, C , кг/м³, и это новая и принципиально важная величина, характеризующая технологию поглощения. Также было определено примерное количество гидросиликатов (графа 4), по возможной реакции (1), как характеризующееся наиболее отрицательным значением величины ΔG_{298}^0 . Увеличение прочности при той же плотности повышает коэффициент конструктивного качества.

Таблица 2.9 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, С), кг/м ³	Рассчитанное примерное количество гидросиликатов в кг/м ³ кальция	Коэффициент конструктивного качества МПа / %	
				контр.	с золом
1	2	3	4	5	6
D400	16	0.38	0,379	1,12 / 100	2,00 / 178
D500	20	0.47	0,473	1,86 / 100	4,18 / 224
D600	25	0.57	0,568	2,28 / 100	4,45 / 195
D2000	32	0.76	0,758	7,04 / 100	12,3 / 174

2.12 Водопоглощение образцов

В работе были проведены исследования зависимости водопоглощения образцов с кремнезолом, выполненные по ГОСТ12730.3.78, по сравнению контрольным.

Данные таблицы 2.10 подтверждают уменьшение водопоглощения изделий на значения 37.7%; 50.9%; 56.4%; 79.5% для средних плотностей D400, D500, D600, D2000 соответственно по сравнению с контрольным.

Таблица 2.10 – Водопоглощение образцов, полученных поглощением кремнезоля

Средняя плотность бетона, кг/м ³	Водопоглощение / %,ΔВ		
	контр.	с золом	-ΔВ
D400	24,2 / 100	15,1 / 62,3	37,7
D500	22,8 / 100	11,2 / 49,1	50,9
D600	21,3 / 100	9,3 / 43,6	56,4
D2000	6,8 / 100	1,4 / 20,5	79,5

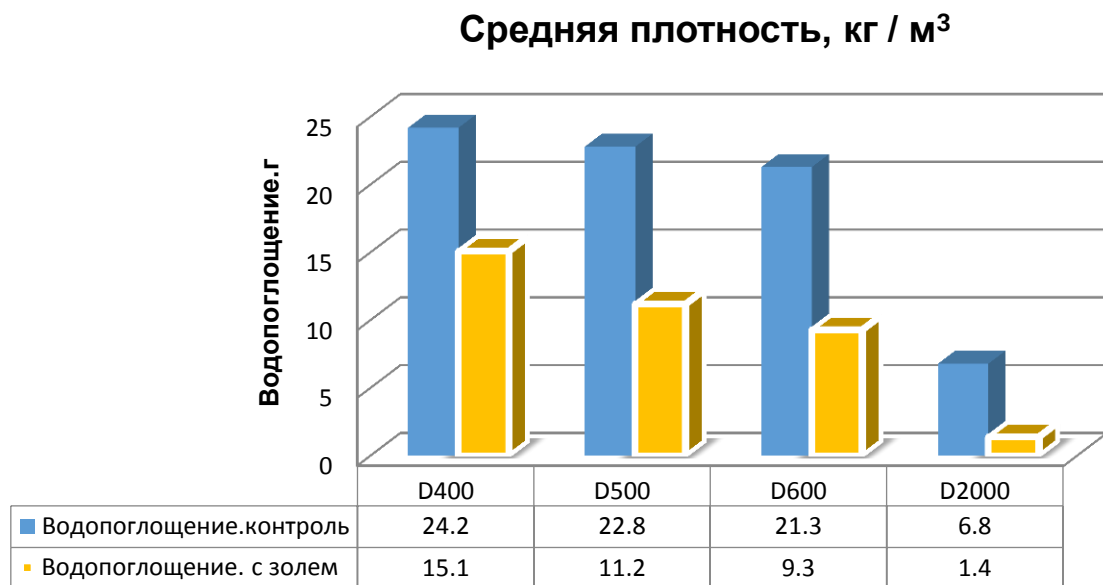


Рисунок 2.25 – Водопоглощение образцов, полученных поглощением кремнезоля

2.13 Теплопроводность образцов, полученных поглощением кремнезоля

В работе были проведены исследования теплопроводности образцов, выполненные по ГОСТ 7076-99.

Таблица 2.11 – Теплопроводность образцов, полученных поглощением кремнезоля

Средняя плотность бетонов кг / м ³	Теплопроводность, Вт/(м · °С)		Теплопроводность, Вт/(м · °С) по ГОСТ 31359-2007
	контр.	с золом	
D400	0.09	0.10	0.09
D500	0.10	0.11	0.12
D600	0.13	0.14	0.14
D2000	0.53	0.56	-

Таблица 2.11 показывает, что теплопроводность находится в пределах ГОСТ 31389-2007., хотя и увеличивается на среднее значение

$\approx 0,01$, что подтверждает воздухозамещение, происходящее при поглощении кремнезоля.

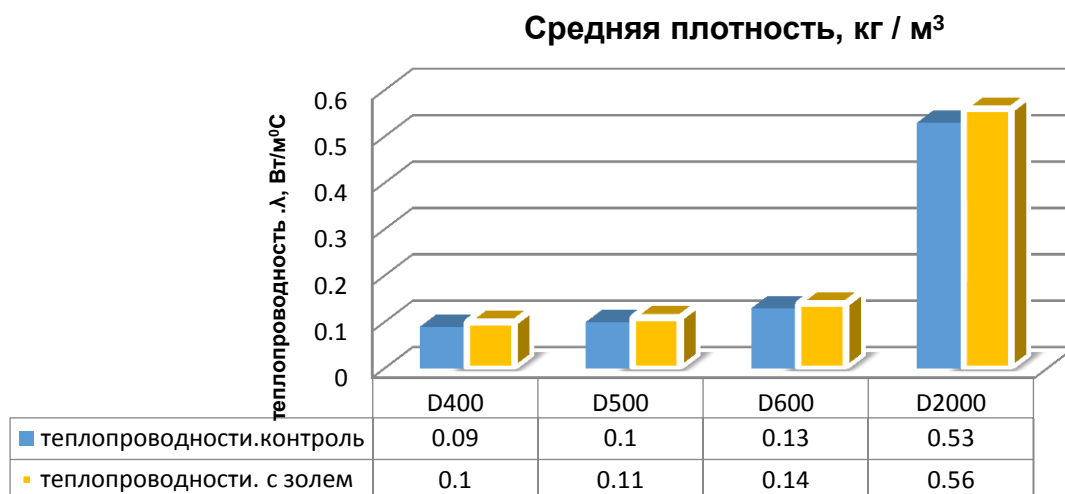


Рисунок 2.26 – Теплопроводность образцов, полученных поглощением кремнезоля

2.14 Морозостойкость образцов, полученных поглощением кремнезоля

В работе были проведены исследования зависимости морозостойкости образцов, выполненные по ГОСТ 25485-89 прил.3 по сравнению с контрольным.

Таблица 2.12 – Морозостойкость образцов, полученных поглощением кремнезоля

Средняя плотность бетонов, кг/м ³	Марка бетона по морозостойкости, ΔF		
	контр.	с золом	ΔF, циклы
D400	F15	F25	10
D500	F15	F35	20
D600	F25	F50	25
D2000	F200	F400	200

Данные таблицы 2.12 подтверждают, что морозостойкость повышается до F25; F35; F50; F400 для средних плотностей D400, D500, D600, D2000 соответственно.

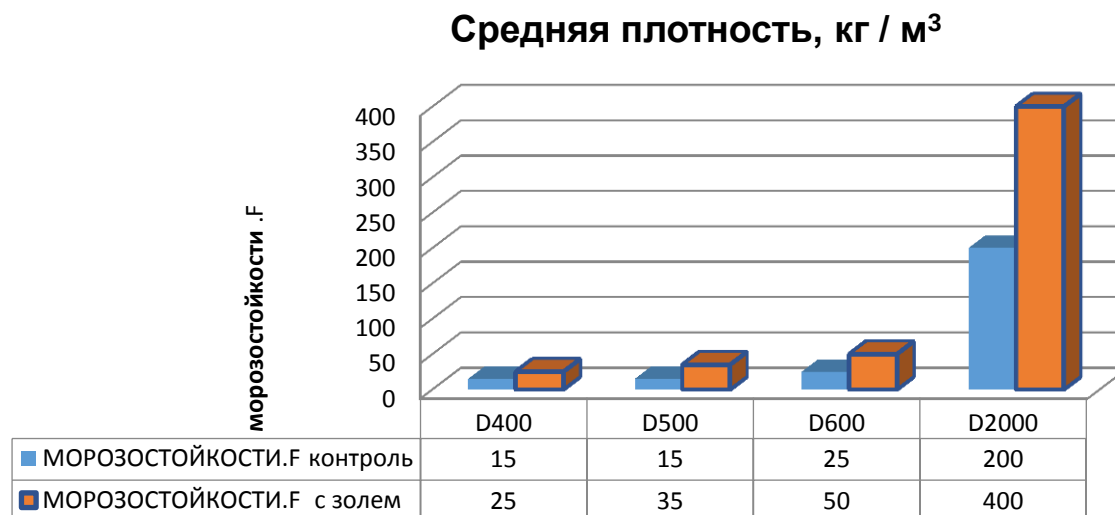


Рисунок 2.27 – Морозостойкость образцов, полученных поглощением кремнезоля

2.15 Усадка образцов с поглощенным кремнезолом

В работе были проведены исследования зависимости усадки образцов с кремнезолом, выполненное по ГОСТ 25485-89 по сравнению с контрольным.

Таблица 3.12 – Усадка образцов с поглощенным кремнезолом

Средняя плотность бетонов, кг/м ³	Усадка, мм/м/%, ΔУ		
	контр.	с золев	- ΔУ
D400	4,2/100	1,3/30	70
D500	3,5/100	1,1/31	69
D600	2,9/100	0,9/31	69
D2000	2,2/100	0,4/18	82

Данные таблицы 2.13 показывает уменьшение усадки изделий на 33%, 31%, 31%, 18% мм/м для средних плотностей D400, D500, D600, D2000 соответственно по сравнению контрольным.

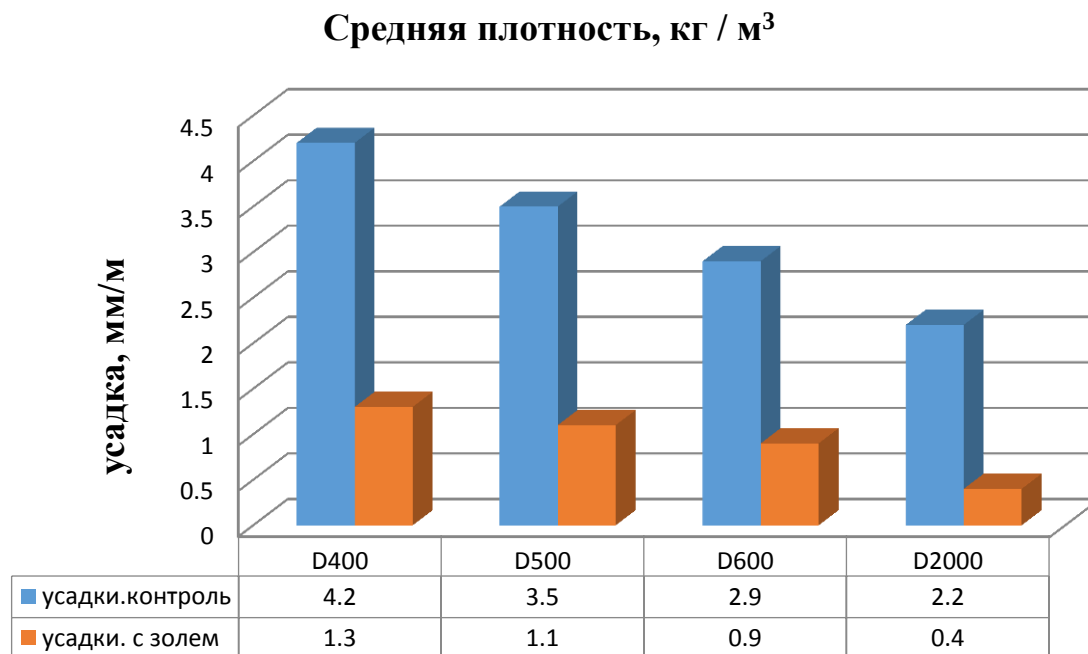


Рисунок 2.28 – Усадка образцов с поглощенным кремнезолом

2.16 Водонепроницаемость образцов с поглощенным кремнезолом

В данной работе была использована методика ускоренного определения водонепроницаемости бетонов по кинетике капиллярного поднятия воды в их толщу *Крамар Л.Я. и Королева А.С.*

Цементные бетоны характеризуются капиллярно-пористой структурой и поэтому являются ограниченно водопроницаемыми материалами. Водонепроницаемость бетонов определяется показателями их поровой структуры и рабочей толщиной. В качестве характеристик поровой структуры используются общая пористость, содержание сквозных пор, средний показатель диаметра эффективных пор. Тем не менее корреляционные зависимости водонепроницаемости от данных факторов, которые были получены в различных исследованиях, носили частный характер и признавались пригодными в узких пределах исходных данных

каждого исследования. Зависимость водонепроницаемости бетона от рабочей толщины при проникании в него мягкой воды является прямо пропорциональной. С увеличением глубины проникания воды в бетон под внешним давлением или без него происходит затухание данного процесса и в определенный момент его прекращение. Изучение глубины проникания воды при подсосе ее образцами бетона, стоящими на влажной ткани показало, что капиллярный подсос влаги через единицу площади образца S со временем затухает и в каждый определенный момент времени составляет:

$$M = m_{\tau}/S = \operatorname{tg} \alpha \sqrt{\tau} = \rho I h, \quad (1)$$

где ρ – плотность материала, г/см³;

I – максимальное влагосодержание материала, г/г;

h – высота проникания на данный момент времени τ , см.

Это означает, что затухание поднятия влаги не связано с нарушением связности пор, поскольку толща бетона, подсосавшая воду, характеризуется одинаковым (максимальным) влагосодержанием в любой точке пропитанного объема.

Достигнув определенной высоты проникания, поднятие влаги затухает до нуля, характеризуя уравнивание действующих противонаправленных сил.

Что является причиной ограничения капиллярного поднятия влаги в бетоны? Очевидно, что при соприкосновении жидкости с поверхностью бетона на продвижение жидкости вглубь тела оказывают влияние две силы: перепад давлений и капиллярное давление. По мере продвижения жидкости возрастает сопротивление, возникающее от трения жидкости о стенки капилляров. Капиллярное давление определяется гидрофильностью вещества бетона, поверхностным натяжением жидкости и радиусом его эффективных пор. Следовательно, оценить скорость движения жидкости

под влиянием капиллярных сил можно, сравнивая их с силами трения, которые и определяют водонепроницаемость бетонов.

Исходя из указанных положений, была разработана методика определения величины жидкостной проницаемости цементных бетонов по кинетике капиллярного поднятия влаги.

Описание методики

Исходные данные. Методика позволяет определять проницаемость бетонов по отношению к любым жидкостям, обладающим смачивающей способностью (фильностью) по отношению к веществу бетона. Для этого необходимо знать вязкость, поверхностное натяжение (σ) и угол смачивания (θ) рассматриваемой жидкости (при температуре испытания). Далее методика приводится для случая проникания воды.

Требуемое оборудование. Поддон, ткань, линейка.

Подготовка образцов.

Размеры образцов определяются крупностью заполнителя в составе бетона:

- для мелкозернистого бетона могут использоваться образцы-балочки 2х2х12 или 4х4х16 см;
- для щебеночного бетона с зернами максимальной крупности меньше 20 мм – образцы-кубы 7,07х7,07х7,07 или 10х10х10 см;
- для щебеночного бетона с зернами максимальной крупности больше 20 мм – образцы-кубы 15х15х15 см.

Серия образцов включает 6 штук, допускается сокращение до 3-х при удовлетворительном значении внутрисерийного коэффициента вариации.

Образцы выдерживаются 1 сутки в нормальных воздушно-сухих условиях. Перед установкой образцов на испытание на дно поддона равномерно укладывается ткань. В поддон заливается вода нормальной

температуры таким образом, чтобы ткань максимально насытилась и ее поверхность совпадала с зеркалом воды. Затем образцы ставятся на грань, перпендикулярную интересующему направлению проникания влаги (балочки, как правило, на торец), в поддон на расположенную в ней влажную ткань. С момента установки начинается отсчет времени испытания. Через 1 и 24 часа испытания производятся замеры высоты капиллярного поднятия (h_1 , h_0) в них влаги с точностью до 1 мм. Замеры производятся для каждого образца по каждому ребру и середине грани с расчетом среднего арифметического из 8 значений. Из 6 (или 3) средних значений по каждому образцу рассчитывается среднее арифметическое серии.

Если образцы при испытании промокают полностью необходимо изготовить образцы большего размера, обеспечивающего достижение равновесной высоты капиллярного поднятия влаги.

Обновление влажной подложки осуществляется не реже, чем 1 раз в сутки (желательно 2 раза в сутки). Если интерес вызывает проницаемость бетона по отношению к жидкостям с повышенной температурой, необходимо поддерживать требуемую температуру в поддоне.

Точность определения высоты капиллярного поднятия влаги при доверительной вероятности 0,95 находится, как правило, в пределах 5..6%.

Расчеты показателей проницаемости

1. Расчет эффективного радиуса макрокапиллярных “сквозных” пор бетона по формуле осуществляют в метрах:

$$r = \sqrt{[8\eta \times [h_0 \times \ln[h_0/(h_0 - h_1)] - h_1] / (\tau \rho g)], \quad (2)}$$

где $\eta = 1 \times 10^{-3}$ Па x с - вязкость воды (или проникающей жидкости);

h_0 – максимальная высота капиллярного поднятия воды, м;

h_1 – высота капиллярного поднятия воды за время $\tau = 3600$ с, м;

$\rho = 1000$ кг/м³ – плотность воды;

$g = 9.8 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения.

2. Расчет значения показателя сопротивления бетона прониканию воды определяют в ат./м по формуле:

$$2\sigma\cos\theta / (rh_0)10^{-5} = t, \quad (3)$$

где $\sigma = 72.2 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$ – поверхностное натяжение воды;

$\theta = 0$ – угол смачивания проникающей жидкостью.

3. Расчет максимальной глубины проникания влаги $h_{\max}$ (требуемой толщины бетона) при приложении определенного избыточного давления ΔP :

$$h_{\max} = (\Delta P + th_0) / t \quad (4)$$

4. Расчет максимального удерживаемого избыточного давления при заданной толщине бетона δ (при условии, что инерционное давление незначительно):

$$\Delta P = t\delta - th_0,$$

Таблица 2.14 – Водонепроницаемость образцов с поглощенным кремнезолом

Средняя плотность бетонов, кг / м ³	Водонепроницаемость			
	контр., МПа	W	с золом., МПа	W
D400	0.05	-	0.12	-
D500	0.09	-	0.15	-
D600	0.18	меньше W2	0.25	выше W2
D2000	0.43	W4	0.68	W6

Данные таблицы 2.14 подтверждает водонепроницаемость W2 для бетона средней плотности D600 и W6 для бетона средней плотности D2000 по сравнению с контрольным.

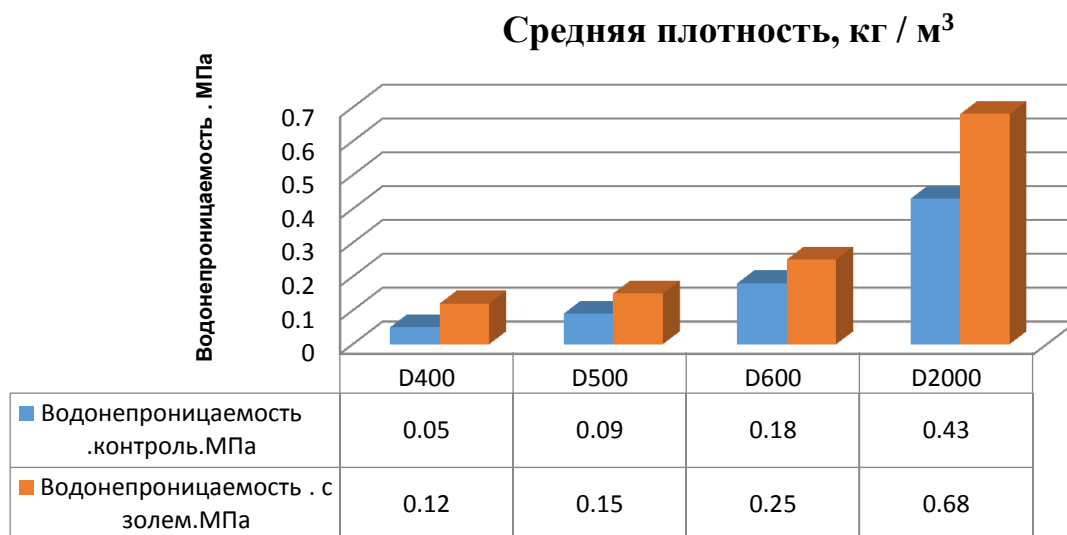


Рисунок 2.29 – Водонепроницаемость образцов с поглощенным кремнезолем

Таблица 2.15-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	Расчитанное 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 _{сжатии}		+ΔR _{изгибе}		ΔF, циклы	-ΔB,%				-ΔУ,%
				МПа	%	МПа	%						
D400	0.24	16	0,379	0,35	77	0,12	85	10	37,7	70			
D500	0.30	20	0,473	1,16	124	0,52	71	20	50,9	69			
D600	0.36	25	0,568	1,3	94	0,48	45	25	56,4	69			
D2000	0.48	32	0,758	10,53	74	2,8	66	200	79,5	82			

Данные таблицы.2.15- 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 плотностью бетонов рис.2.30 и 2.31. При равном расходе и средней плотности увеличение строительно-технических свойств

взаимосвязано а именно с образованием гидросиликатов (табл 2.15), образование которых взаимосвязано с емкостью поглощения, $\text{кг}/\text{м}^3$.

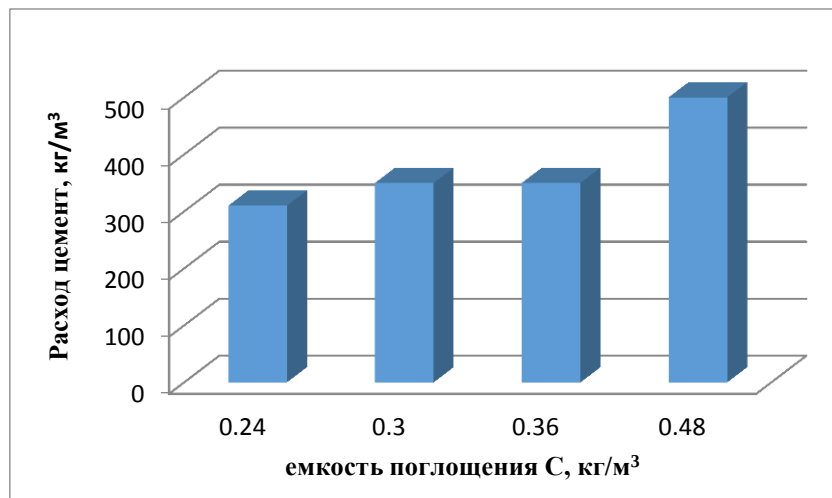


Рисунок 2.30- Взаимосвязь расход цемента и емкости поглощения C , $\text{кг}/\text{м}^3$

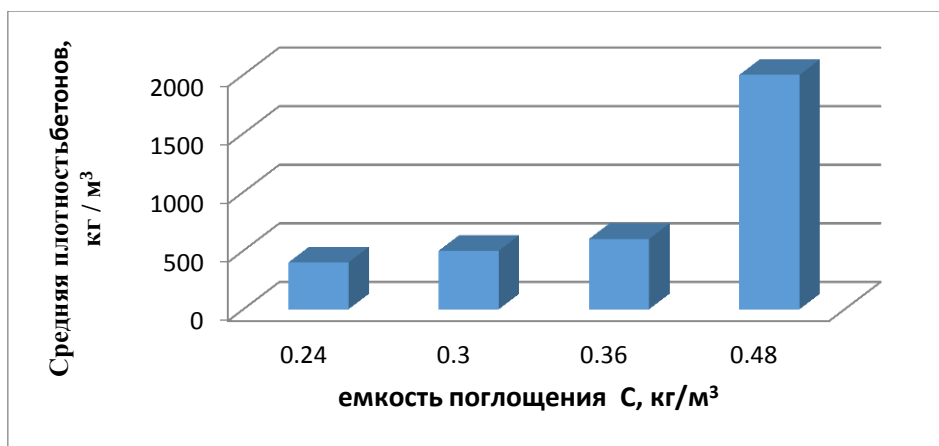


Рисунок 2.31- Взаимосвязь средней плотностью бетонов и емкости поглощения C , $\text{кг}/\text{м}^3$

Таблица 2.16 – Изменение класса бетона разной средней плотности с поглощением раствора кремнезоля

Средняя плотность бетонов, $\text{кг}/\text{м}^3$	Класс бетона по прочности	
	контрольный	с золев
D400	B0,35	B0,75
D500	B0,75	B1,5
D600	B1	B2,0
D2000	B10	B20



Рисунок 2.32 – Фотографии образцов

2.17. Схема испытания свойств образцов

Последующие испытания свойств образцов проводились обращением обработанной поглощением поверхности к нагрузке («лицом» к воздействию).

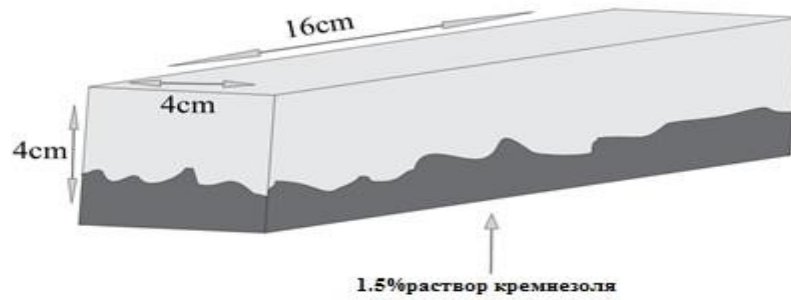


Рис. 2.33. Схема проведения эксперимента по поглощению образцами бетонов раствора кремнезоля

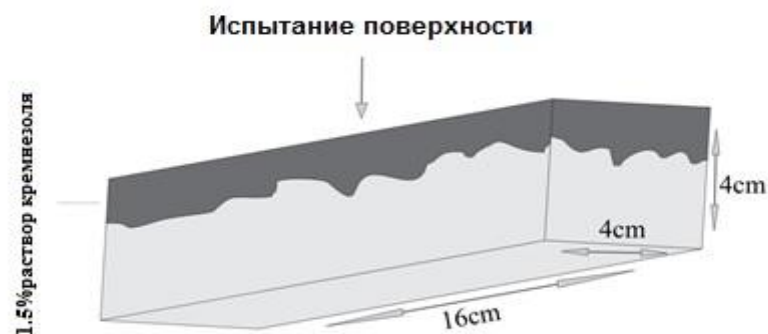


Рис. 2.34. Схема испытания свойств образцов.

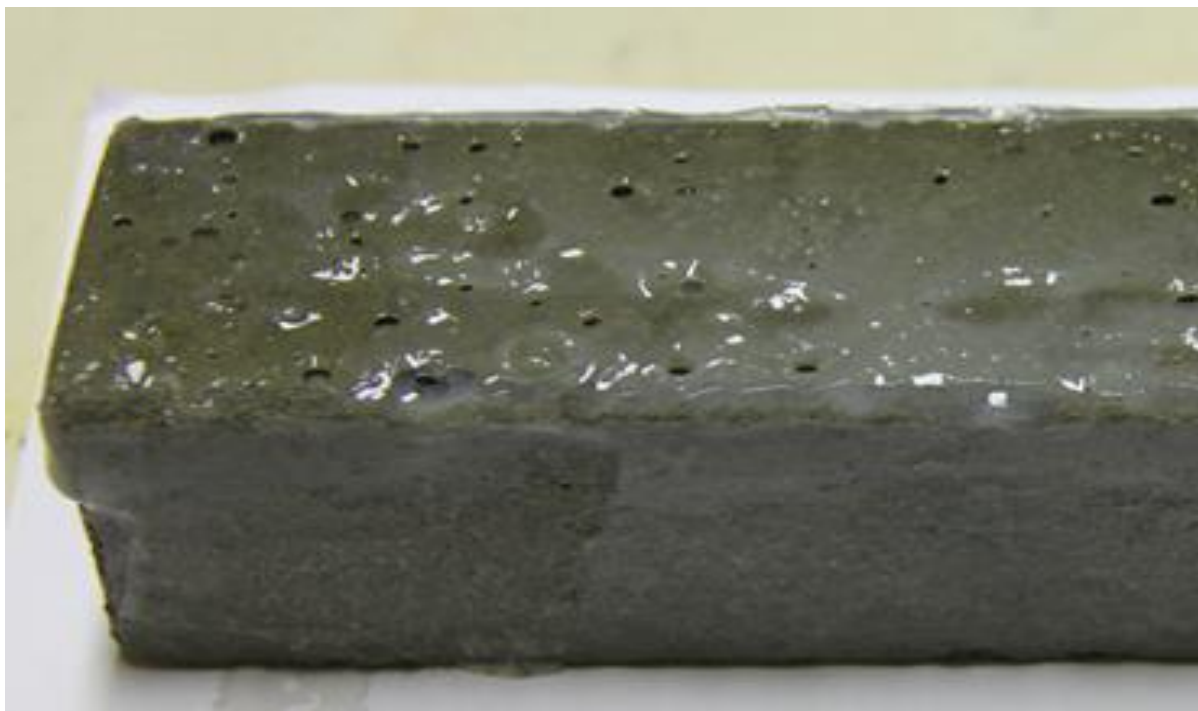


Рис. 2.35. поглощению образцами бетонов раствора кремнезоля.



Рис. 2.36. Визуализация уровня поглощения с помощью цветного раствора Cu(II)



Рис. 2.37. Визуализация уровня поглощения с помощью цветного раствора Ni(II)



Рис. 2.38. Визуализация уровня поглощения с помощью цветного раствора с помощью Fe(III)

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОБРАЗЦАХ С ПОГЛОЩЕНИЕМ НАНОРАСТВОРА НА ПРИМЕРЕ КРЕМНЕЗОЛЯ

Современное состояние вопросов строительной практики, а также защиты окружающей среды, диктует поиск новых энергосберегающих решений. Такие решения предоставляет знание основополагающих естественнонаучных законов, которое предлагает использовать известные самопроизвольные процессы вместо затрат энергии, топлива, и которые, соответственно, приводят к сохранению чистоты (незагрязнению) окружающей среды с одновременным повышением качества материала, изделия или сооружения. К числу таких основополагающих законов относятся несколько. Безусловно, одни из первых – термодинамические [57-59], которые позволяют «использовать» энергию химического процесса, способную превращаться в полезную работу, величину $-\Delta G_{298}^0$, которая характеризует самопроизвольно протекающую химическую реакцию. К числу таких же, с точки зрения самопроизвольности, можно отнести некоторые капиллярные явления (физические процессы), известные тем, что в узких капиллярах жидкость поднимается вверх под действием сил поверхностного натяжения. В работе [60] показано повышение прочности пенобетонных изделий разной средней плотности при подсосе раствора кремнезоля. Однако, особенности физико-химических превращений, происходящих при подсосе кремнезоля, были неизвестны. В настоящей работе представлены исследования физико-химических превращений, выполненных термодинамическими и инструментальными методами исследования, которые позволили проследить возможные реакции, происходящие при подсосе раствора кремнезоля.

3.1 Исследовательская часть. Термодинамический анализ

В таблице 3.1 представлены примеры реакций, в которых рассчитаны превращения по изменению величины энергии Гиббса, $-\Delta G_{298}^0$, для расчета которых использованы термодинамические параметры, представленные в таблице 3.2 в соответствии с данными изданий [60, 61].

Таблица 3.1 – Термодинамический анализ возможных реакций кремнезоля

№ п/п	Химическая реакция взаимодействия кремнезоля	ΔG_{298}^0 реакции, кДж
1	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-169,14
2	$2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O} + 1,83\text{H}_2\text{O}$	-95,32
3	$5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6(\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O} + 5,5\text{H}_2\text{O}$	-584,8
4	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 0,67\text{H}_2\text{O}$	-180,30

Таблица 3.2 – Термодинамические характеристики взаимодействующих фаз

Фаза	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	-237,40
$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1019,10
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-866,80
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$	-2478,32
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-4401,20
$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-2869,10
$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	-9870,86

В соответствии со значениями $-\Delta G_{298}^0$, представленными в таблице 3.1 можно утверждать, что поскольку $-\Delta G_{298}^0$ процессов имеет отрицательное значение, то эти реакции возможны в стандартных

условиях; при этом происходит или взаимодействие кремнезоля ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (реакции 1-3) и, таким образом, его химическое связывание, или понижается основность гидросиликатов (реакция 4) за счет конденсационных процессов. Основе повышения прочности в соответствии с реакциями 1-4 таблицы 3.1 будет способствовать увеличение количества гидросиликатов кальция, если реакции 1-4 в силу, возможно, высоких энергий активаций затруднены в использовании. Кроме того, повышение прочности может быть рассмотрено также с точки зрения присутствия в изделиях после капиллярного подсоса собственно новой гидратной фазы в виде кремнезоля, который в условиях повышенного в системе pH, характерного для образцов на цементной основе, переходит в гель, способный со временем к кристаллизации.

Важно отметить, что термодинамический анализ показал принципиальную энергетическую разрешенность процесса; само же его осуществление может требовать присутствие катализаторов, что также должно быть принято во внимание.

3.2 ИК-спектроскопическое исследование

Метод ИК-спектроскопического исследования использует химические изменения в образцов пенобетона [62, 63, 64, 65] (рис. 3.1, ИК-Фурье спектрометр, ФСМ 12, Россия) и таблица 3.3 показывают присутствие в системе полос силикат-, карбонат- и сульфат-ионов.

ИК- спектроскопические исследования проводили на инфракрасном Фурье спектрометре ФСМ –1201 (диапазон 400-4000 см^{-1} , разрешение 4 см^{-1}), путем прессования таблеток образца с KBr.

Интерпретация спектров проводилась с использованием базового программного обеспечения, реализующего автоматическое измерение

спектров, имеющего средства графического отображения спектров и их фрагментов и формирующего работу с библиотекой спектров пользователя

Таблица 3.3 – Положение характеристических полос некоторых ионов [66-76]

Класс минералов, ионная группа	Положение полос, ν , см^{-1}			
Силикаты, SiO_4^{4-}	1100-900	—	830-740	500-400
Сульфаты, SO_4^{2-}	—	1250-1000	650-610	450
Карбонаты, CO_3^{2-}	1450-1410	880-860	740-680	—

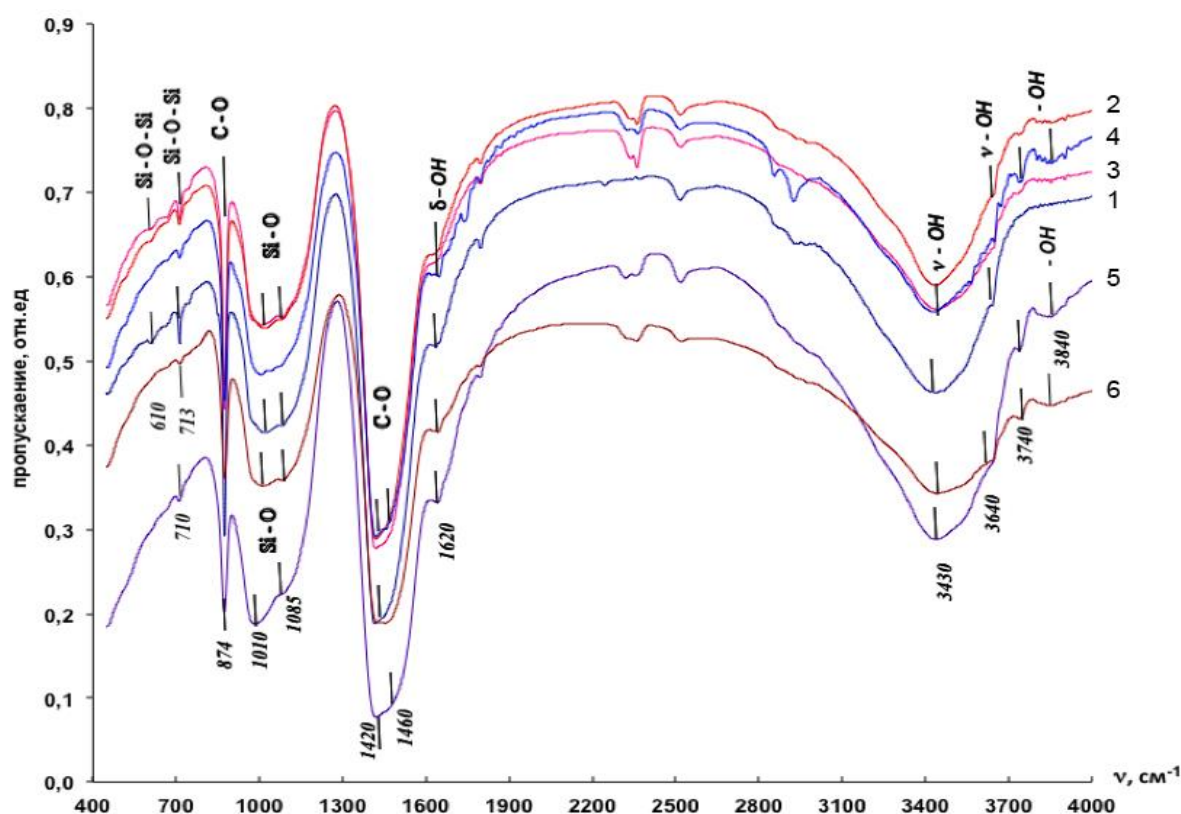


Рисунок 3.1 – ИК-спектроскопия образцов пенобетона:

1 – контрольный D400, 2 – D400 с кремнеземом; 3 – контрольный D500, 4 – D500 с кремнеземом; 5 – контрольный D600, 6 – D600 с кремнеземом

ИК- спектры образцов показывают, что основные полосы поглощения относятся к валентным связям кремния с кислородом и

водорода с кислородом. Полосы поглощения, соответствующие адсорбированной воде (1650 и 3400 см^{-1}), карбонатам (874 и 1420 см^{-1}) и силикатам ($1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$). Полосы в интервале $1010\text{--}1085\text{ см}^{-1}$ асимметричным и симметричным колебаниям Si–O тетраэдров кремнекислородного каркаса. Полосы слабой интенсивности в интервале $550\text{--}710\text{ см}^{-1}$ отвечает Si–O–Si колебаниям колец из SiO_4 тетраэдров. Интенсивная, растянутая полоса в интервале $3440\text{--}3640$ и полоса 1620 см^{-1} относится к OH- валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды [66-76].

О наличии карбонатов во всех образцах свидетельствуют полосы поглощения при $874, 1420\text{--}1475\text{ см}^{-1}$ (колебания C–O связей), связанные с валентными и деформационными колебаниями групп CO_3^{2-} , HCO_3^- с образованием гидроксида кальция Ca(OH)_2 . Отмечается наличие полос поглощения в области 3640 см^{-1} , связанной с валентными колебаниями OH – группы в гидроксида кальция. Слабые полосы поглощения в области $1710\text{--}1790\text{ см}^{-1}$ вероятно соответствуют ионизованному координационное – связанному карбоксилу (связи C=O). На спектрах присутствуют полосы слабой интенсивности, связанные с методикой приготовления образцов для ИК -спектроскопии, наличие которых указывает на системную погрешность: в области $2300\text{--}2380\text{ см}^{-1}$ –колебания диоксида углерода (примесь из атмосферы) и $2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ –асимметричные и симметричные валентные CH- колебания. Изменения, происходящие в этом диапазоне спектра, не оказывают влияния на степень гидратации и структурообразование полученных пенобетов. Согласно [67] частоты валентных OH⁻ связей гидроксо-групп, OH⁻молекул воды, H_2O и ионов гидроксония имеют один и тот же интервал значений для валентных колебаний от 3750 до 2000 см^{-1} , для деформационных колебаний – $1680\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, и, например, деформационные колебания OH⁻-групп,

расположенных в вершинах кремнекислородных тетраэдров, всегда имеют частоту 1470-1400 см^{-1} [67]. Сравнивая кривые на рисунке 3.1 по частотам молекул воды и гидроксид-ионов, можно заметить, во-первых, присутствие H_2O и OH^- по валентным и деформационным колебаниям, и, во-вторых, исчезновение полосы $\sim 3600 \text{ в}^-$ в спектре образца 2 по сравнению с образцом 1, а также уменьшение интенсивности валентных колебаний H_2O на спектре образца 6 по сравнению с образцом 5; предварительный вывод в данном случае может быть о том, что химический процесс при подсосе нанораствора вносит изменения в ИК-спектры и зависит от средней плотности образцов, в которых осуществлен этот подсос, что влияет на строительно-технические свойства.

3.3 Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Образцы цементных изделий из таблицы 3.1 исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра DSC 60 (Shimadzu) в интервале температур 40-350°C с шагом 10°C/мин (рис. 3.2-3.7).

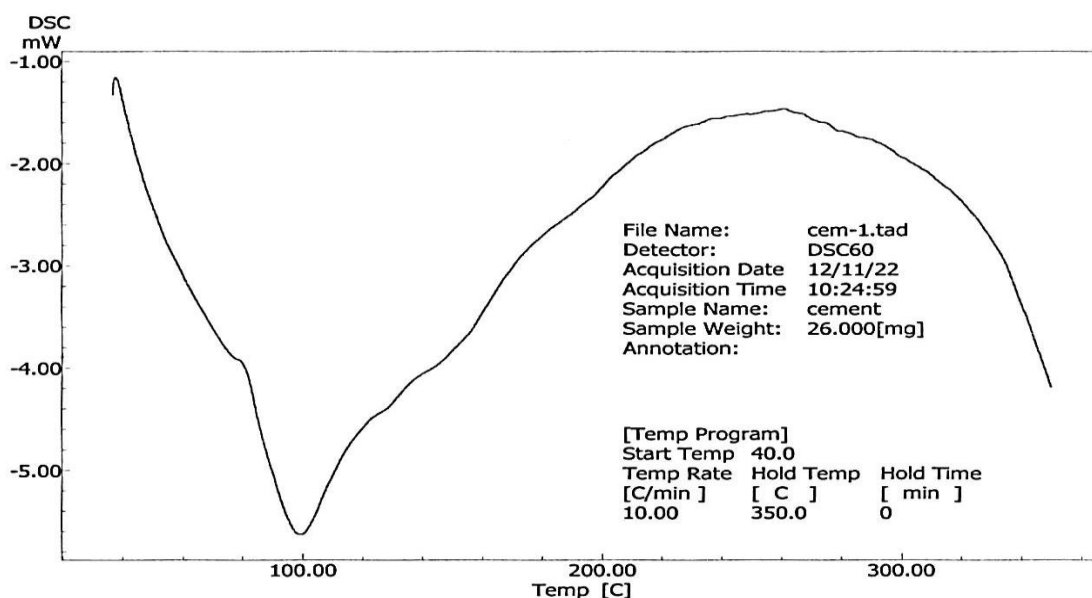


Рис. 3.2 – Пенобетон D400, контрольный состав

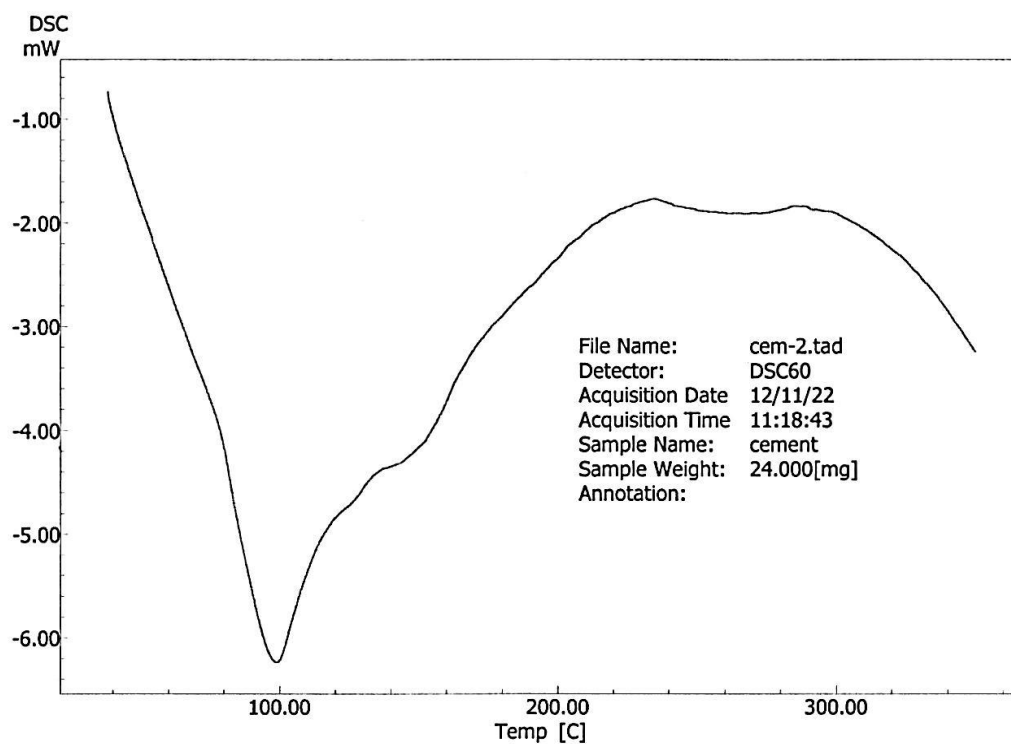


Рис. 3.3 – Пенобетон D400, с кремнезолом

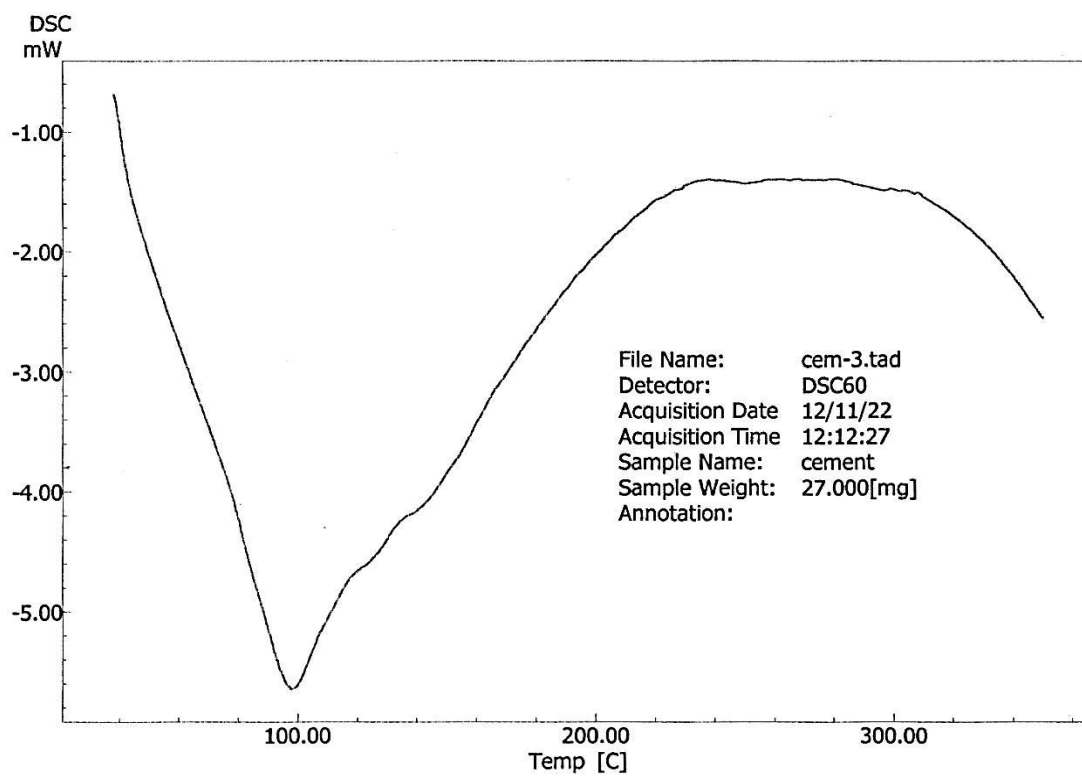


Рис. 3.4 – Пенобетон D500, контрольный состав

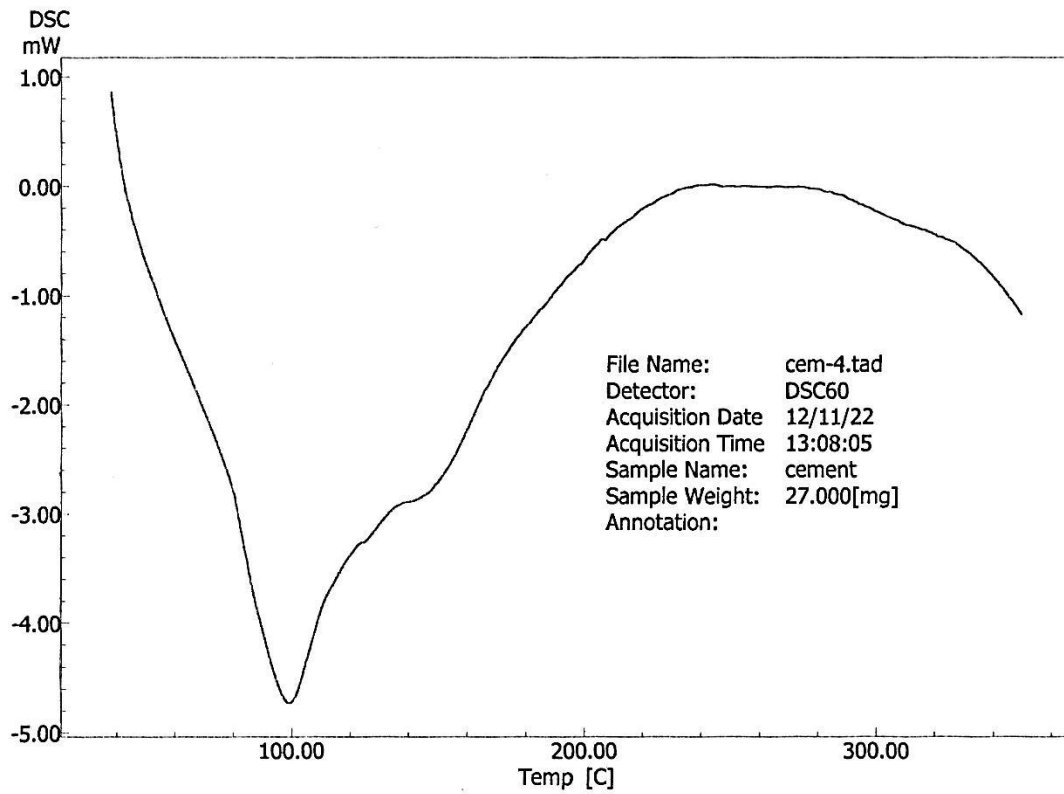


Рис. 3.5 – Пенобетон D500, с кремнезолом

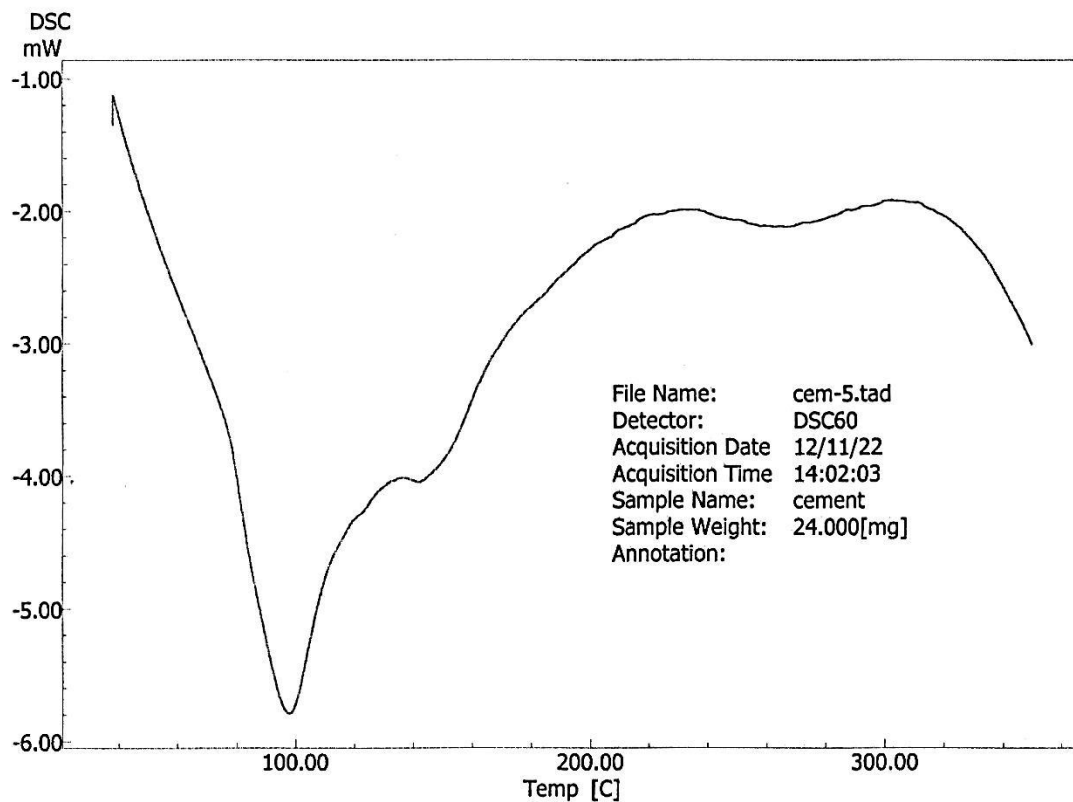


Рис. 3.6 – Пенобетон D600, контрольный состав

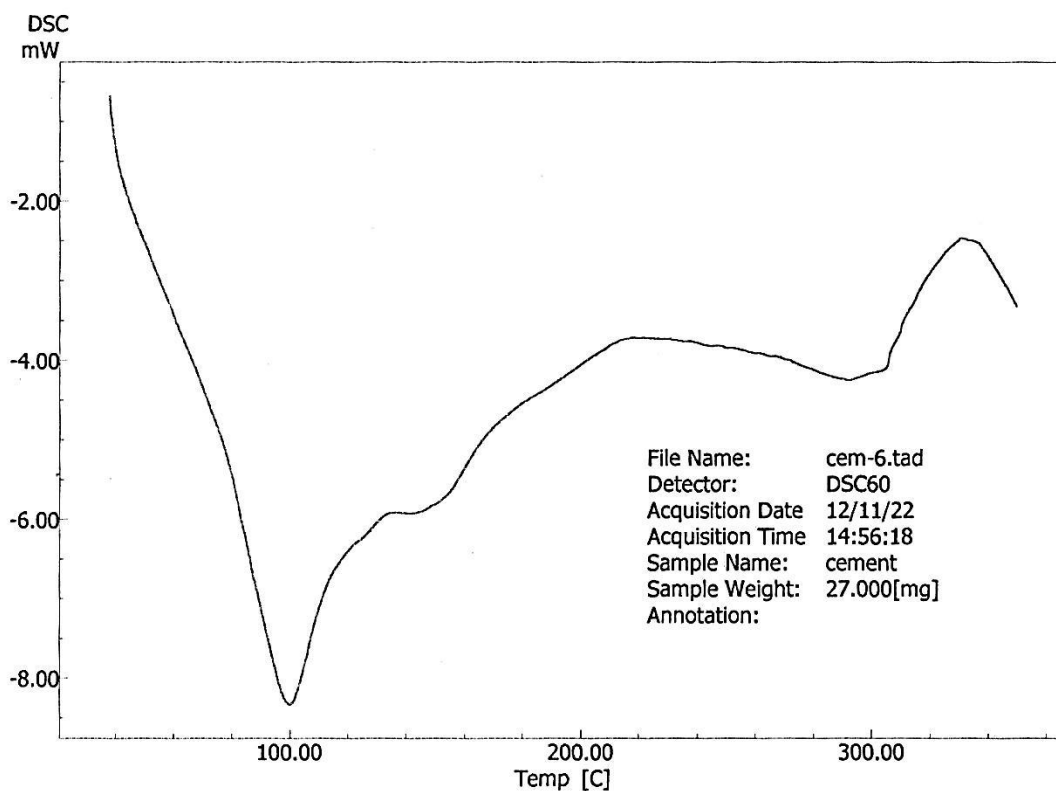


Рис. 3.7 – Пенобетон D600, с кремнезолом

Полученные данные показывают, что для всех образцов характерен широкий пик дегидратации с максимумом при $\sim 100^{\circ}\text{C}$. Соответствующие значения теплоты дегидратации, рассчитанной на основании анализа данного пика по уровню $40\text{-}220^{\circ}\text{C}$, приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Теплота дегидратации исследуемых образцов изделий

№ образца (по табл. 4.1)	ΔH , (Дж/г)/%
1	85/100
2	105/123
3	94/100
4	99/105
5	85/100
6	111/130

Следует отметить появление у образца №6 небольшого дополнительного пика при температурах около $260\text{-}290^{\circ}\text{C}$, который может

быть связан с наличием более прочно связанной (координационной, химически сорбированной) воды или какого-либо дополнительной фазы, подвергающейся дегидратации и при данной температуре этот эффект присущ фазе – тоберморит 11,3А [78, 79, 80, 81, 82, 83].

Анализ рис. 3.2-3.7 также показывает, увеличение 1 – теплоты дегидратации, что может быть связано с большим количеством гидратов (табл. 3.1) и 2 – появлением новых гидратов (рис. 3.7). Таким образом, метод ДСК показал энергетическое отличие образцов, особенно №6, D600 с кремнезолом, что говорит о большем количестве в этом случае гидратов.

Кроме того, появление эффекта в области, близкой к 300°C (рис 3.7), может говорить об образовании низкоосновных гидросиликатов, типа тоберморита $C_5S_6H_5$ – эффект 230-240°C [79] или гидрита – $C_2S_3H_2$ [78, 79], получаемого по примерной реакции 3 табл. 3.1.

Интересно отметить, что низкоосновные силикаты, как известно, формируются, как правило, в автоклаве; возможность их образования в данном случае может быть связана с избыточной поверхностной энергией кремнезоля, которую в принципе может использовать система для формирования низкоосновных гидросиликатов.

3.4 Рентгенофазовый анализ

Исследование выполнено на ДРОН-3М, с Cu-катодом и Ni фильтром и представлено на рис. 3.8-3.13. Сравнение контрольного образца и образца с кремнезолом (кривые 1 и 2 соответственно, рис. 3.8, 3.9, пенобетон D400) показывает, что аналитическая линия $Ca(OH)_2$ – область 18° (по 2θ) в образце с кремнезолом отсутствует, а основная линия в области 34° (по 2θ) значительно уменьшилась, также как и линия в области 47°; линия кварца резко поднялась – область 26° (по 2θ), т.е. в первом приближении по нахождению основных линий $Ca(OH)_2$ можно полагать что $Ca(OH)_2$ вступил в химическую реакцию с частью золя.

На рисунках 3.10, 3.11 представлены рентгенограммы образцов пенобетона средней плотности D500 – 1 и 2, контрольный и с кремнеземом соответственно, которые повторяют вывод рисунка 3.8 по образцам с плотностью D400; кроме того, наблюдается аморфизация системы; такой же вывод можно сделать из анализа рисунка 3.10, где также, судя по анализируемым фазам, происходит связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В образце с кремнеземом по сравнению с контрольным образцом (рисунок 3.14) меньше содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Ca_3SiO_5 , но больше SiO_2 по отношению к CaCO_3 . Ширина пиков несколько больше, т.е. структура блоков (областей когерентного рассеивания) более дисперсная.

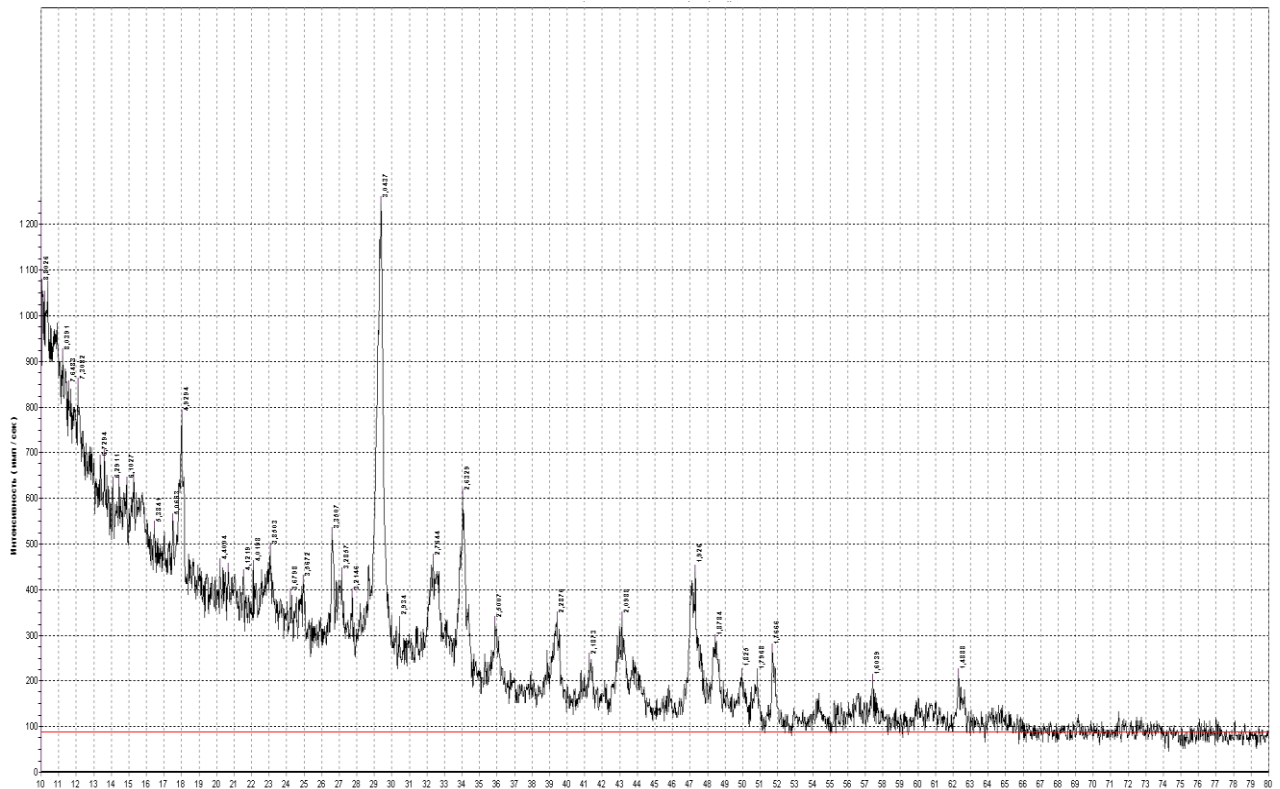


Рисунок 3.8 – Рентгенограмма контрольного образца D400

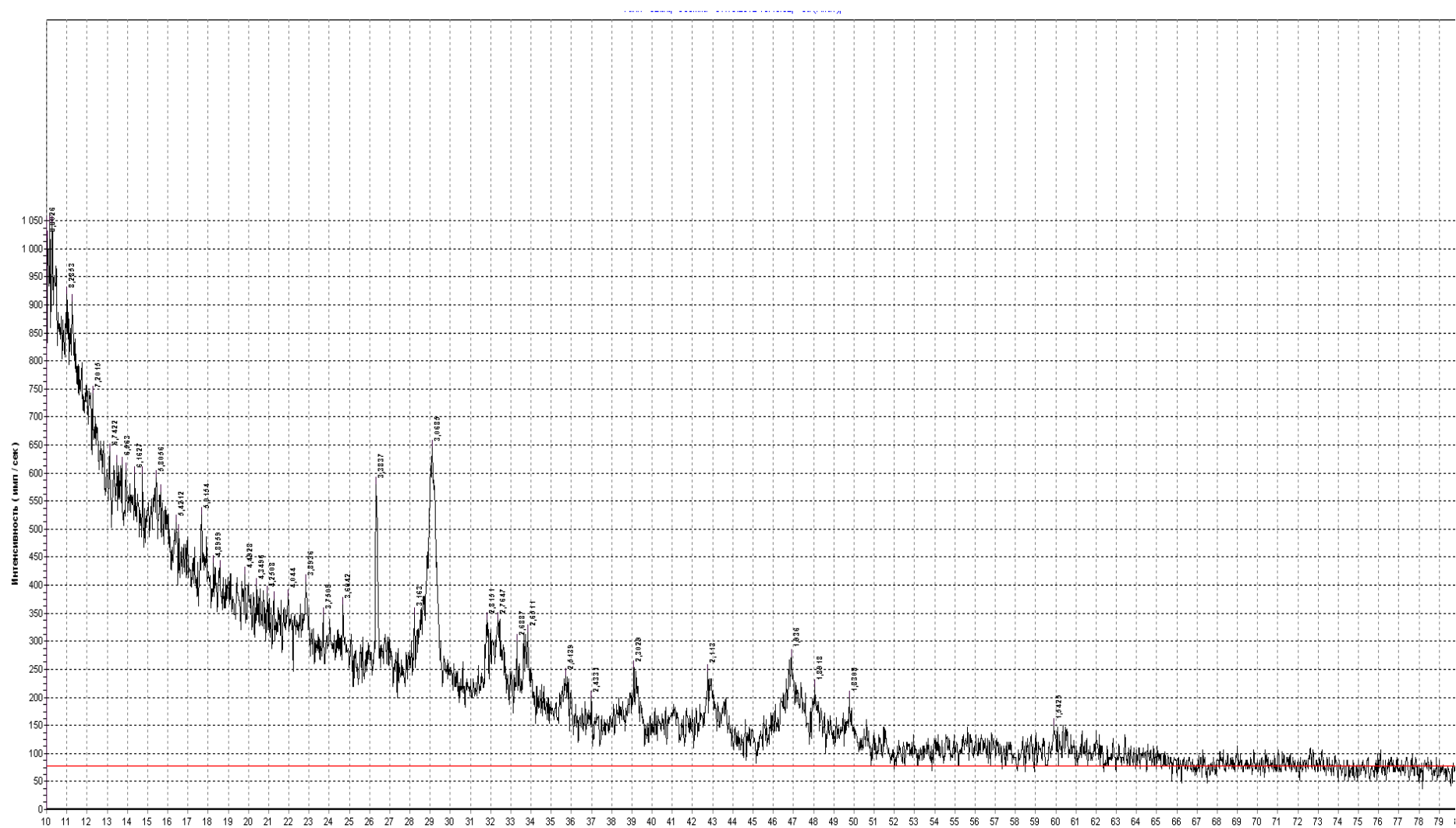


Рисунок 3.9 – Рентгенограмма образца D400 с кремнезолем

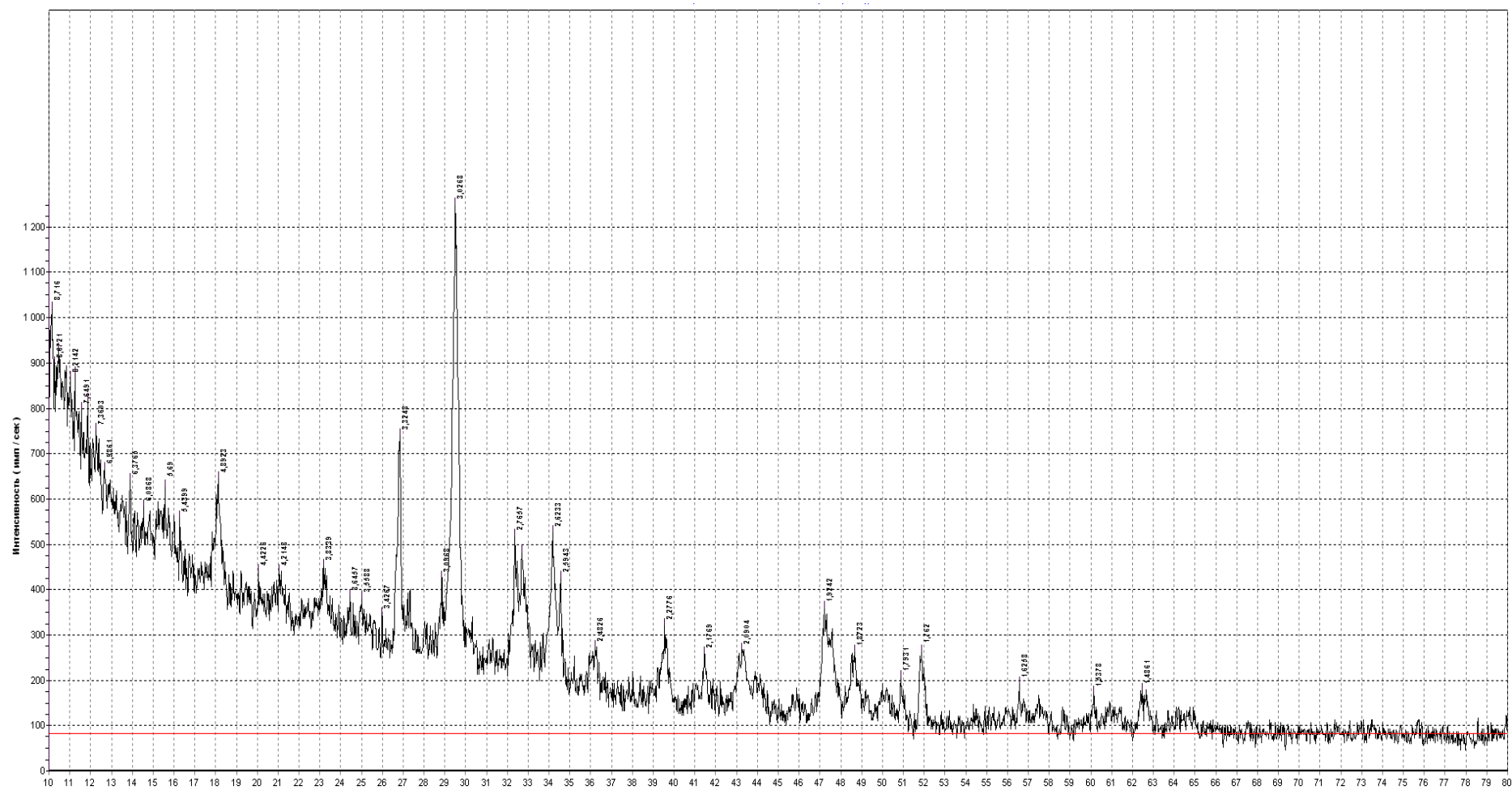


Рисунок 3.10 – Рентгенограмма контрольного образца D500

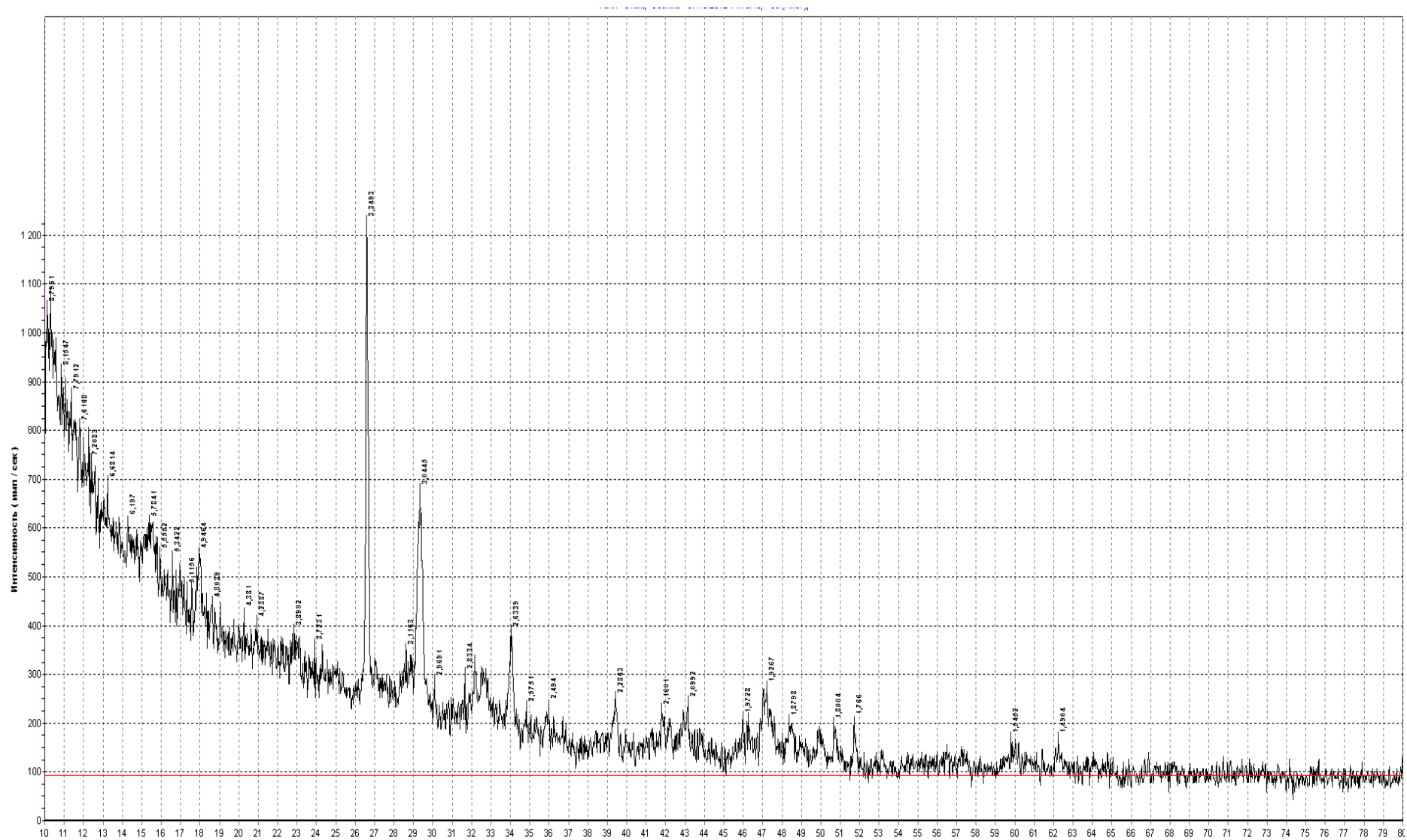


Рисунок 3.11 – Рентгенограмма образца D500 с кремнезолом

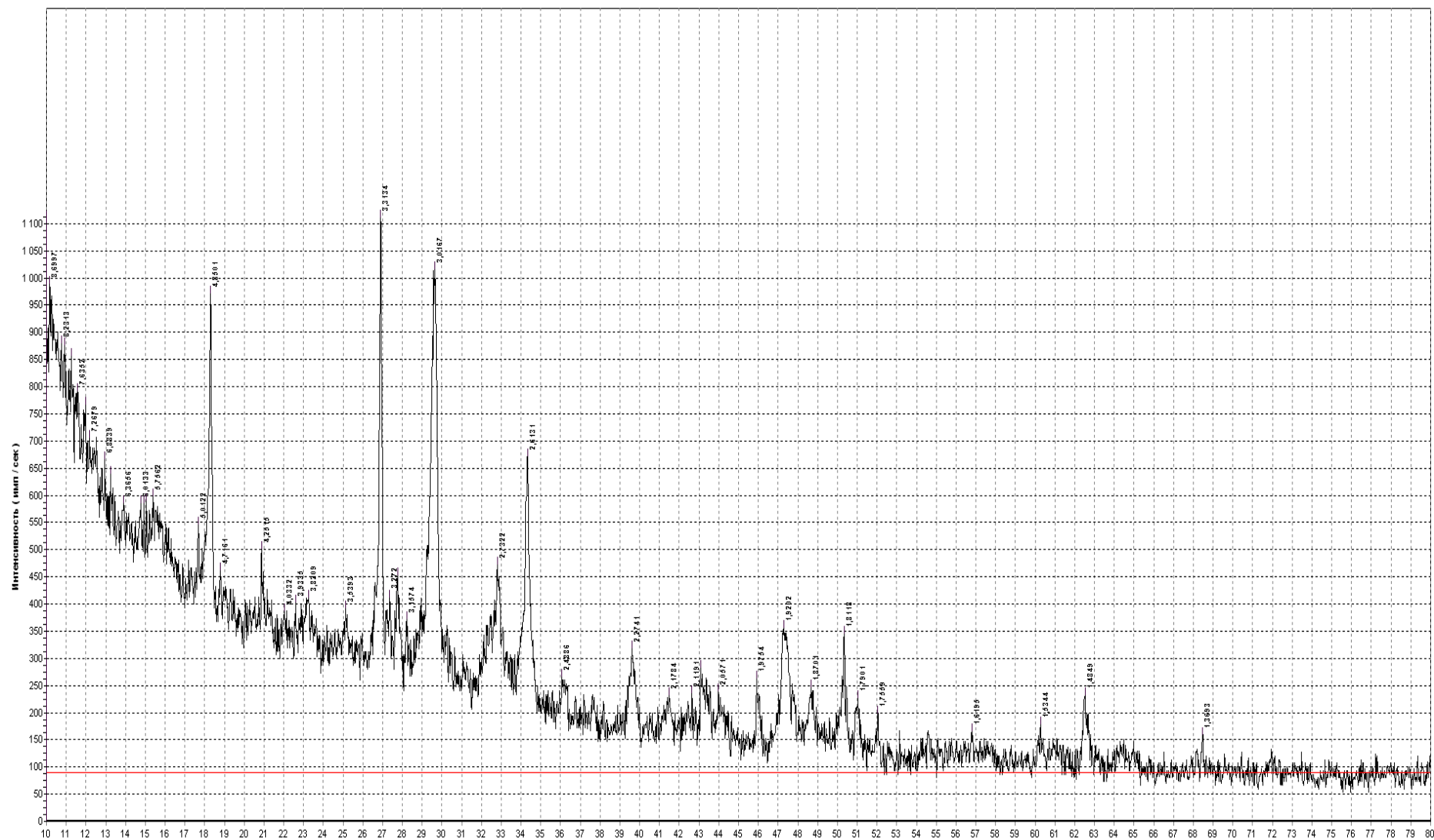


Рисунок 3.12 – Рентгенограмма контрольного образца D600

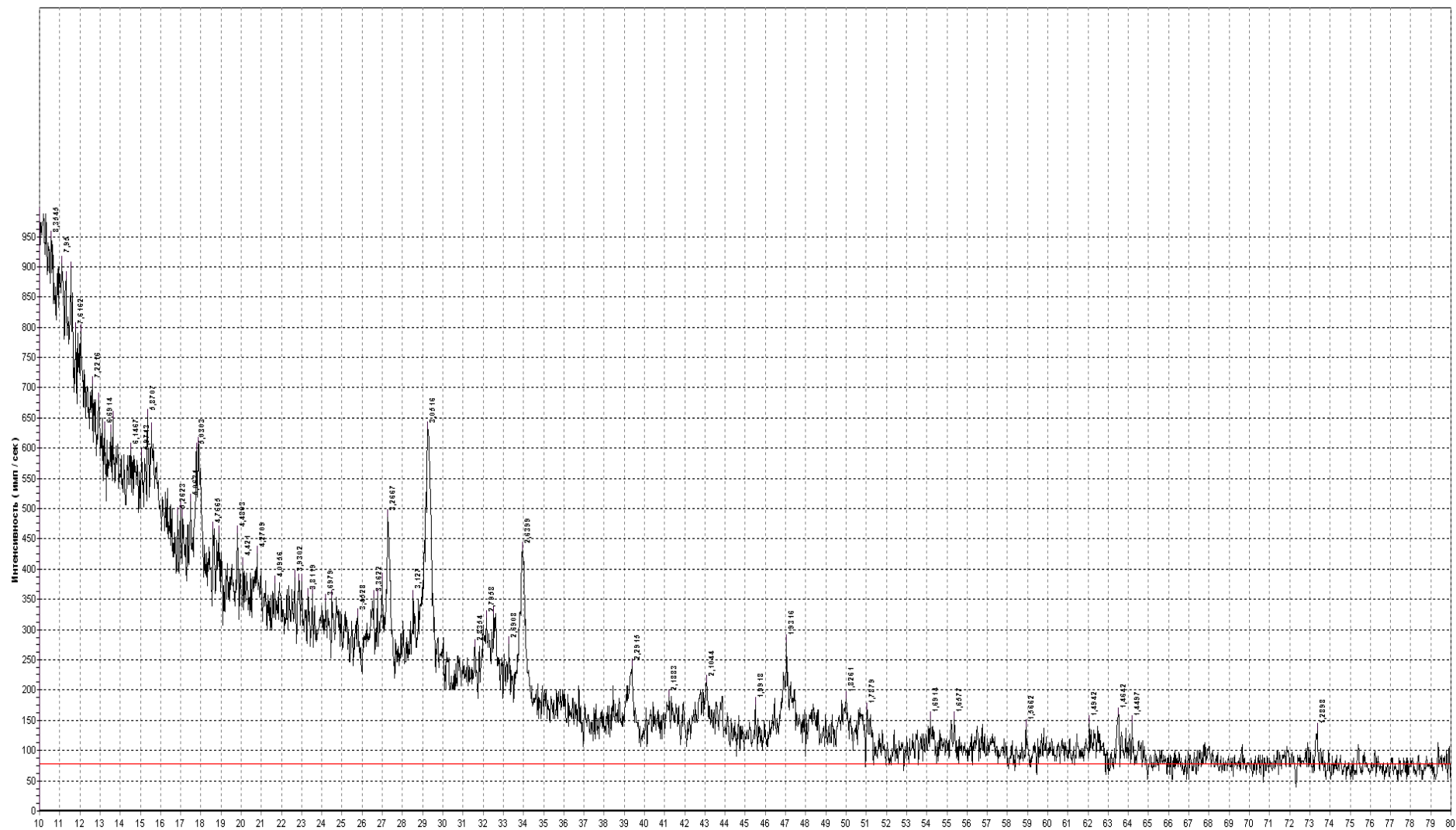


Рисунок 3.13 – Рентгенограмма образца D600 с кремнезолем

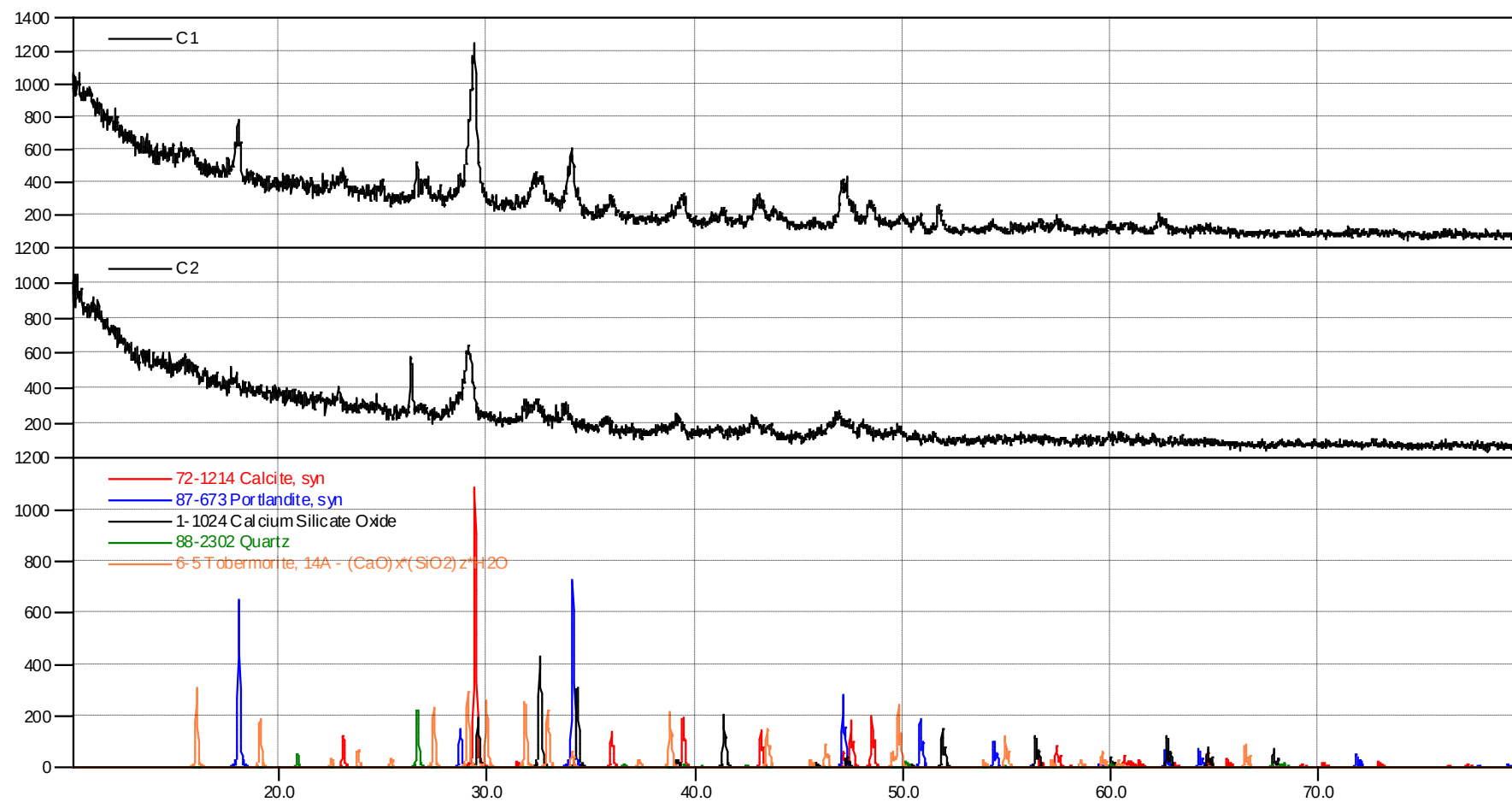


Рисунок 3.14 – Сравнение рентгенограмм контрольного образца и образца с кремнезолем

На рисунках 3.15 - 3.20 представлены дериватограммы (дериватограф фирмы MOM, Венгрия), которые показывают в первом приближении идентичность превращений; особенностью дериватограмм с кремнезолом является увеличение количества теряемой воды, о чем свидетельствуют значения по оси ординат для кривой TG – сравнение TG образцов с кремнеолом и контрольных.

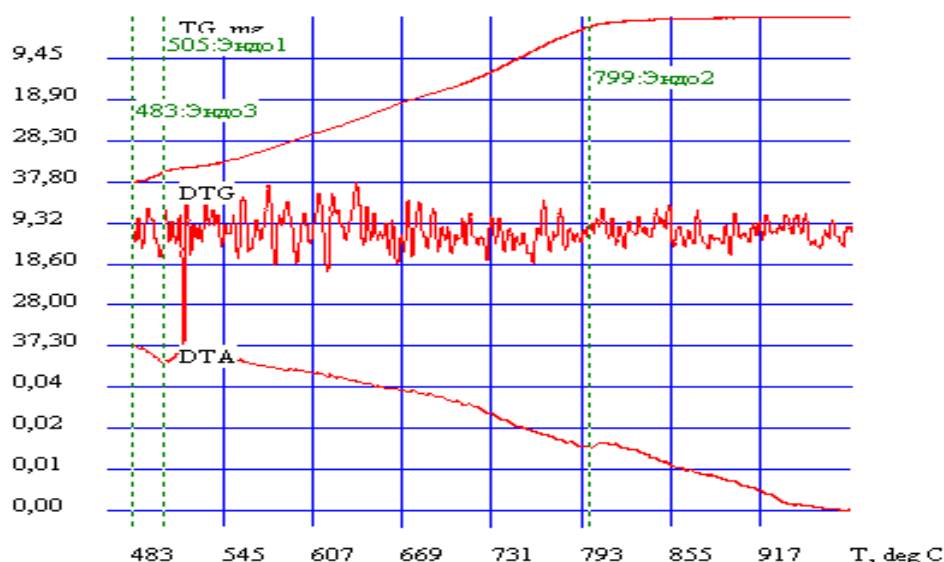


Рисунок 3.15 – Дериватограмма образца пенобетона D400

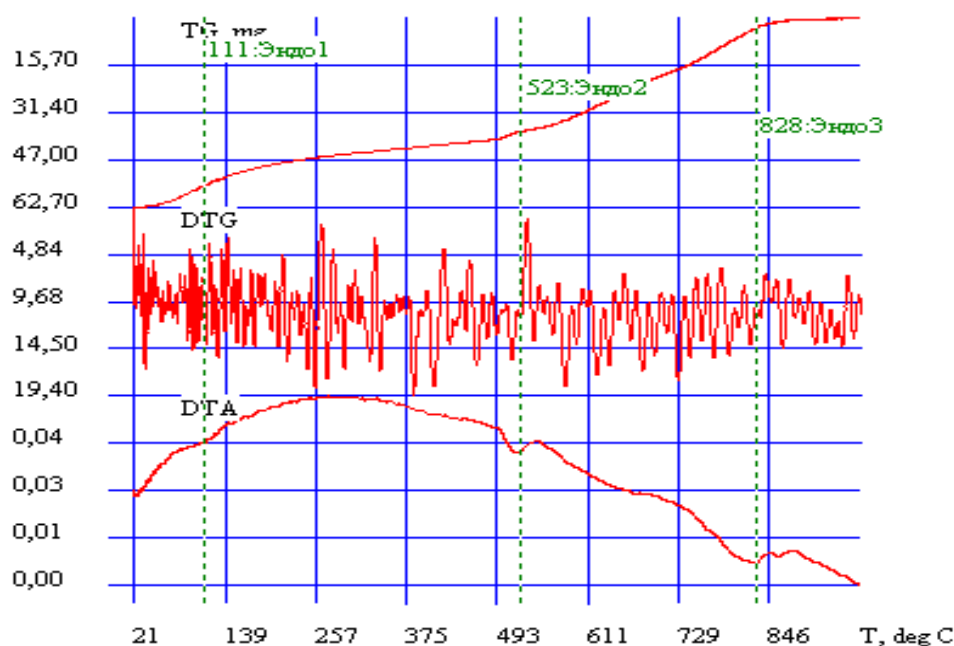


Рисунок 3.16 – Дериватограмма образца пенобетона D400 с кремнезолом

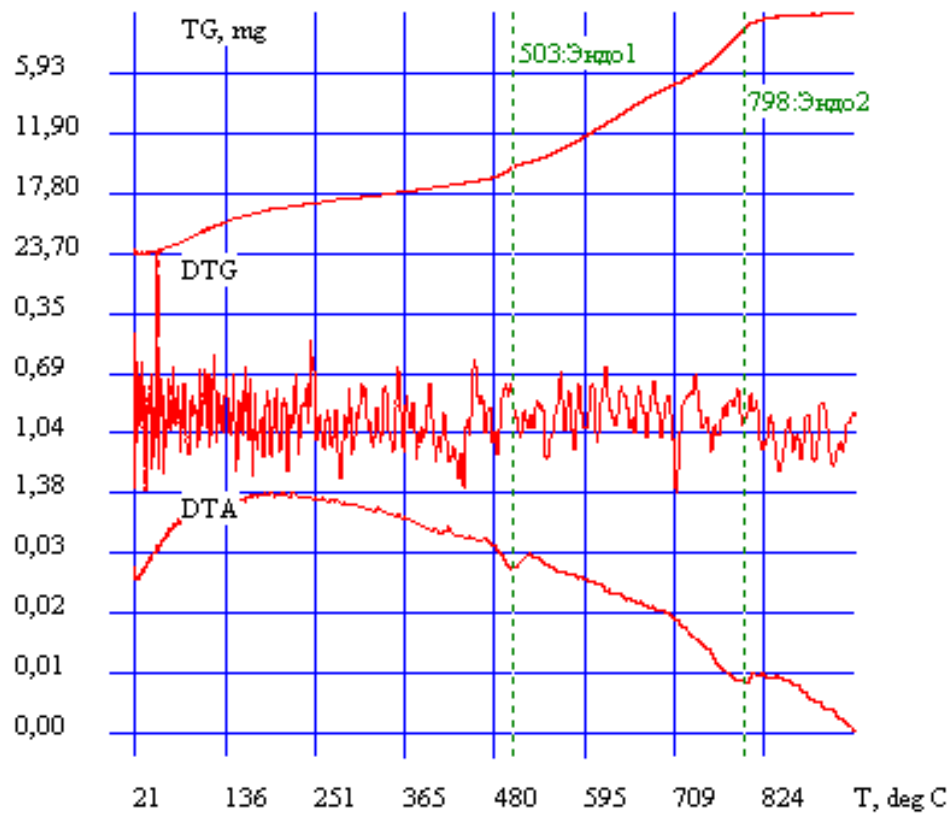


Рисунок 3.17 – Дериватограмма образца пенобетона D500

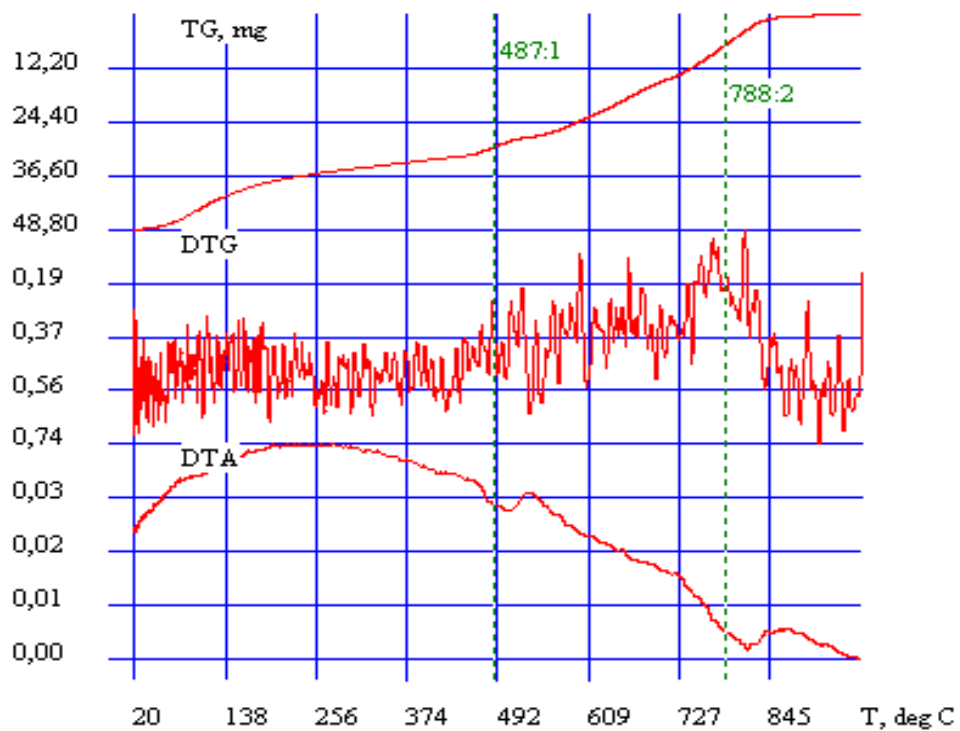


Рисунок 3.18 – Дериватограмма образца пенобетона D500 с кремнезолом

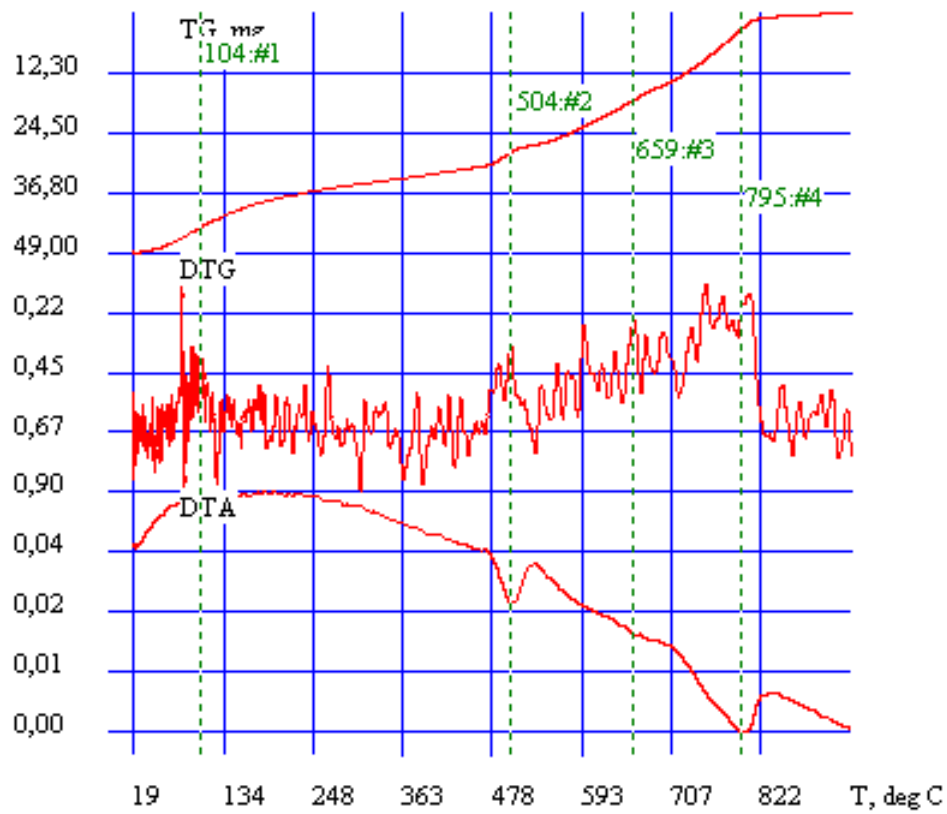


Рисунок 3.19 – Дериватограмма образца пенобетона D600

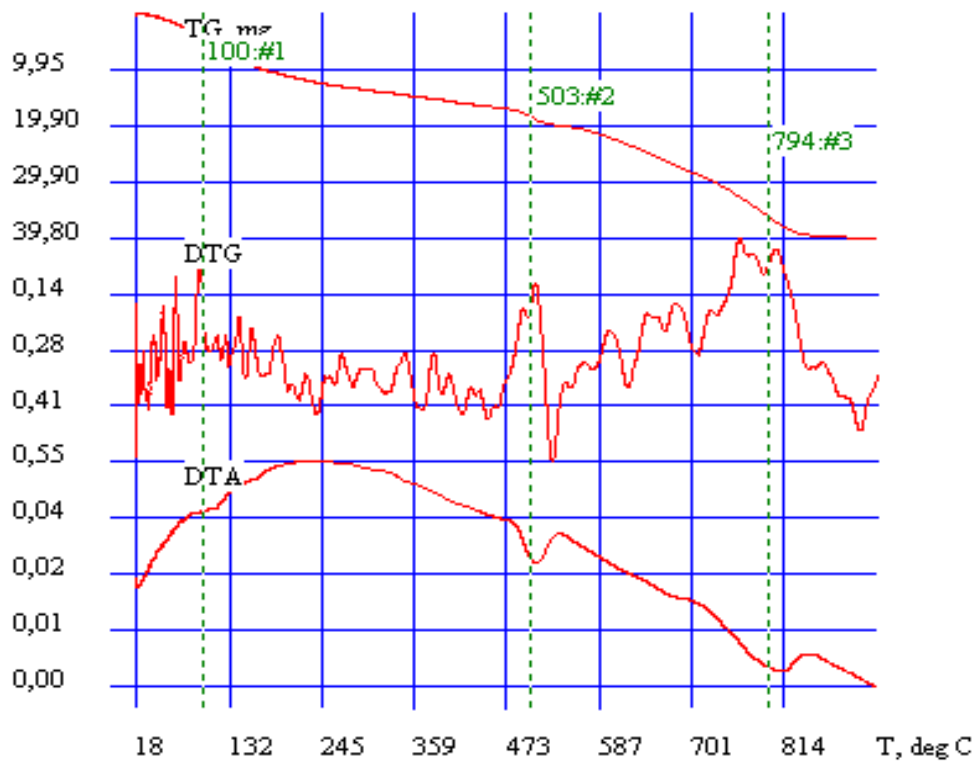


Рисунок 3.20 – Дериватограмма образца пенобетона D600 с кремнезолем

3.5 Выводы по главе

1. Выполнен термодинамический анализ взаимодействий кремнезоля и составляющих гидратных фаз, а также инструментальные исследования в системах с кремнезолом в сравнении с контрольными.

2. Приведенный фактический материал свидетельствует о том, что в системе с нанокремнезолом происходят количественные (увеличение связанной воды) и качественные изменения, о которых свидетельствуют рентгенограммы, ИК-спектры, а также ДСК исследование. При этом может быть прослежено образование низкоосновных силикатов.

3. Новое в данном исследовании состоит в том, что возможны реакции наночастиц $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в стандартных условиях.

4. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сейчас бетоноведение находится на переломном этапе: всё более очевидной становится роль микро-, ультра- и нанодисперсных частиц в многочисленных физико-химических процессах, влияющих на конечные свойства бетона. Пристальное внимание к столь мелким фазам требует использования аналитических методов соответствующей локальности, позволяющих адекватно определять форму, состав и структуру частиц как исходных компонентов, так и новообразований в диапазоне размеров от десятков микрон до нанометров. Аналитическая аппаратура с каждым годом становится всё совершеннее: повышается пространственное разрешение при изучении морфологии, уменьшается локальность элементного химического анализа, улучшаются чувствительность [84, 85, 86, 87, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99].

Для того чтобы определить количественные параметры структуры камня были использованы растровый электронный микроскоп (РЭМ ISM-35CF) и рентгеновский микроанализатор (РМА).

Образцы

Таблица 4.1 – Обозначения образцов

№	Средняя плотность, кг / м ³	№	Средняя плотность, кг / м ³
0	Золь гидросиликатный		
1	D400. контр.	2	D400 с золем
3	D500. контр.	4	D500 с золем
5	D600. контр.	6	D600 с золем
7	D2000. контр.	8	D2000 с золем

4.1 Методы анализа и пробоподготовки

Сравнительное исследование микроструктурных параметров пенобетонов осложняется высокой степенью неоднородности локальных параметров, характеризующих их макроскопические свойства: плотность, прочность, газо и водопроницаемость, коррозионную стойкость и др.

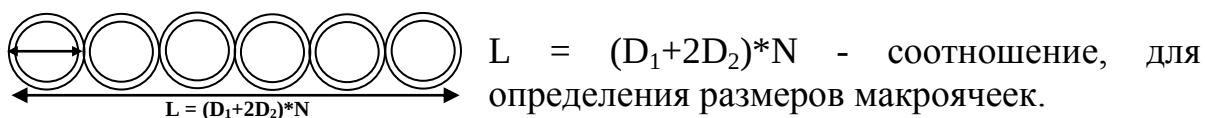
Поэтому важным этапом работы является выбор как самих параметров, так и методов их оценки, позволяющих получить статистически достоверные данные о тех локальных характеристиках образцов, которые непосредственно влияют на их макросвойства.

Достоверность полученных данных зависит от способа вскрытия сечения, наносящего определенное разрушающее воздействие на образец. Для минимизации этих разрушений вскрытие проводилось на специализированном отрезном станке (ф. Buehler) тонким алмазным диском (0.3 мм) на низких оборотах вращения, при минимальной подаче и нагрузке. Разрезанный образец тщательно обдувался и в таком виде крепился на столик микроскопа.

При выборе способа пробоподготовки исследование на шлифах было признано нецелесообразным, т.к. сопутствующая этому способу заливка образцов с развитой поверхностью эпоксидной смолой (или другим пропитывающим составом) приводит к существенному обеднению общей картины. Кроме того использование водной среды при полировке образцов может привести к вымыванию/растворению некоторых компонент бетонной смеси, в том числе, и новообразований (гидроксосолей, гидросиликатов и т.д.).

В качестве таких параметров были выбраны:

1) Характеристики ячеистой структуры пенобетонов: средний размер ячеек (D_1), средняя толщина стенок (D_2) между ними.



2) Для оценки микропористой структуры оценивались параметры: d – средний размер диспергированной фазы цемента, d_p – средний диаметр микропор и S/S_0 – доля площади, занимаемой микропорами на РЭМ-снимках при увеличениях $\times 600$ – $\times 1000$. Определение этих параметров лучше всего проводить по РЭМ-снимкам в отраженных электронах (ОЭ), дающим наилучший контраст пористых структур, позволяющий проводить компьютерную обработку этих снимков в программах класса Image Processing, т.е. в конечном счете получать статистически достоверные данные по этим параметрам.

Ячеистая структура пенобетонов D400, D500, D600 определяет естественно-разумный способ анализа и пробоподготовки – исследование «живых» сечений образцов, полученных прецизионной отрезкой тонким алмазным диском, для максимального сохранения исходного состояния. При таком подходе объектом анализа являются внутренняя поверхность ячеек, с незатронутой морфологической микро-структурой, которая также является важной характеристикой состояния материала.

Пробоподготовка таких образцов в виде металлографических шлифов нецелесообразна, т.к. оставляет для анализа только разделительные стенки ячеек, внутреннее «содержимое» которых оказывается в этом случае недоступным.

3) Воздействие пропиточным гидросиликатным золев, определялось двумя способами:

3.1) по наличию новообразований (кристаллогидратов характерной формы), образующихся при взаимодействии пропиточного состава и пенобетона.

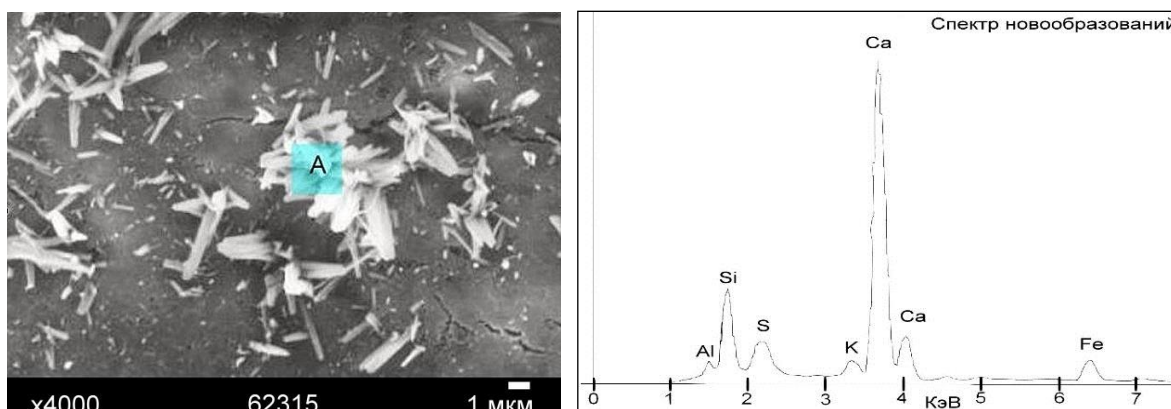


Рис. 4.1 Пример РМА новообразований цемента ЦПС, пропитанного гидрофобным составом «Лахта»

1) РЭМ-снимок новообразований на глубине 3 мм, выросших на дне поры с капиллярными трещинами.

2) Спектр, полученный на участке А: Na - 1.4% , Al - 2.5%, Si - 13.6%, S - 1.5%, К - 1.6%, Са - 40.1%, Fe - 2.3%.

Новообразования обнаруживаются преимущественно в порах, трещинах и капиллярах и имеют характерную игольчатую форму с диаметром 0.1 - 0.5 мкм и длиной 1 - 10 мкм, в зависимости от типа пропитывающего состава и глубины. На изломах контрольных образцов объекты, которые в дальнейшем будут обозначаться как н/о, обнаружены не были. Новообразования были обнаружены во всех образцах на глубине > 10 мм. На больших глубинах н/о относительно редки. Т. к. увеличения, необходимые для визуализации н/о относительно велики (х3К – х6К), оценить плотность н/о на разных глубинах довольно трудно.

Однако, косвенную оценку этого параметра можно получить из следующего факта: средние времена поиска новообразований на глубине ~3 мм и 10 мм отличаются примерно в 5 раз.

3) По изменению с глубиной концентрации характерного элемента в составе бетона, обработанного модификатором, если, разумеется, такое изменение наблюдается.

Методика определения глубины пропитки основана на изменении концентрации характерного элемента по глубине пропитываемого материала.

Выбор представительных участков/проб для РМА, позволяющих получать статистически достоверные данные о составе образца на определенной глубине, является нетривиальной проблемой для образцов с явно выраженной локальной неоднородностью.

Поскольку распределение пропиточного состава в образце неравномерно на локальном уровне для получения статистически достоверных результатов пробоотбор проводился следующим образом:

На образце с помощью тонкого (0.3 мм) алмазного диска делались достаточно глубокие надрезы параллельные поверхности пропитки. Образовавшаяся для каждого надреза крошка, просеивалась через сито с ячейкой 20/40 мкм (для фильтрации крупной фракции в виде частиц песка) и перетиралась в агатовой ступке.

Полученная, таким образом, для каждого сечения (или глубины пропитки) проба, с хорошей степенью достоверности, представляет усреднённый состав образца на данной глубине.

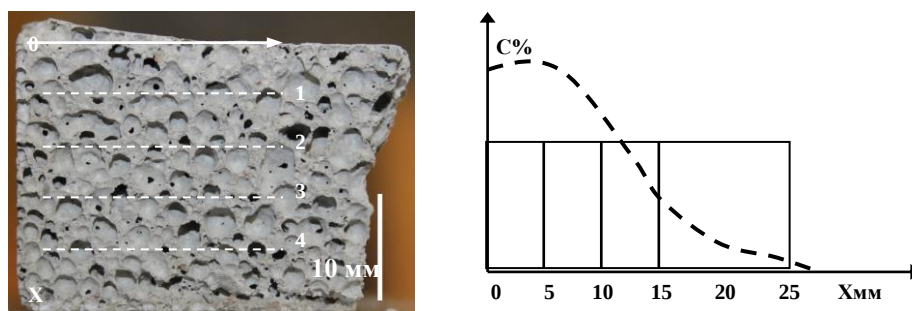


Рис 4.2 Схема, поясняющая методику определения глубины пропитки

0 – поверхность пропитки 1, 2, 3... – сечения скрайбирования (через 5 мм) для отбора проб на разной глубине 10 мм – масштабный маркер

За нулевой уровень принималась концентрация соответствующего элемента в контрольном образце без пропитки или на глубине, заведомо превосходящей глубину пропитки.

В качестве «индикаторов» глубины пропитки может быть выбран, любой элемент с монотонно меняющейся по глубине концентрацией или характерные игольчатые кристаллы новообразований, возникающих при взаимодействии пропиточного состава с пенобетоном.

4) Образцы №7, 8 (D2000) с высокой плотностью исследовались в виде шлифов, т.к. этот способ пробоподготовки в данном случае обеспечивает большую информативность, чем анализ «живых» срезов.

Определение элементного состава образцов проводилось методом электронно-зондового микроанализа, который основан на сравнении характеристических рентгеновских спектров анализируемого образца и стандартов известного состава. Интегральная чувствительность метода составляет ~ 0.5 вес. %.

К неанализируемым относятся элементы с $Z < 11$, т.е. H, C, N, F, O. Для проведения РМА представительная проба порошка механически измельчалась в агатовой ступке, засыпалась в графитовый держатель с углублением и утрамбовывалась.

Графитовый держатель не дает фонового излучения, затрудняющего анализ.

Для формирования электронно-микроскопического изображения (РЭМ) использовались сигналы вторичных и отражённых электронов (ВЭ, ОЭ), позволяющие получить соответственно морфологический и композиционный контраст изображения. В ОЭ контраст изображения определяется изменением $Z_{ср} = \sum C_i * Z_i$, где C_i - концентрация элементов в точке анализа, Z_i - их атомный номер.

Чтобы избежать нежелательных эффектов, связанных с подзарядкой непроводящих образцов электронным пучком, и улучшить контраст РЭМ-снимков, на образцы напылялся тонкий слой Au ($\sim 300 \text{ \AA}$), в установке катодного напыления JFC-1100 (ф. JEOL).

4.2 Оборудование для анализа

1. Растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM-35CF (ф. JEOL).
2. Рентгеновский микроанализатор (РМА) энергодисперсионного типа INKA-400 (ф. Oxford Instruments).
3. Установка катодного напыления JFC-1100 (ф. JEOL).
4. Вспомогательное оборудование для пробоподготовки (ф. Buehler)
5. Программа для математической обработки изображений «Видеотест».

4.3 Условия анализа

РЭМ: Ускоряющее напряжение – 25 кэВ, Ток зонда – $6 \cdot 10^{-10} \text{ А}$

РМА: Напряжение – 25 кэВ, Ток зонда - $2 \cdot 10^{-9} \text{ А}$, Время анализа – 100 сек

4.4 Пробоподготовка образцов

Подробно описана в разделе Методы анализа и пробоподготовки.

Для приготовления шлифов использовалась следующая технология:

1. Прецизионная резка тонким алмазным диском (0.3 мм) по отмеченным зонам.
2. Отрезанные кусочки с вскрытыми сечениями, устанавливаются в силиконную форму и заливались эпоксидной смолой для пропитки и дальнейшей полировки.

3. Предполировочная доводка на абразиве 1200 grid (15-20 мкм).
4. Полировка на нейлоновом сукне с мелким ворсом на корундовой суспензии Al_2O_3 (0.3 мкм).

4.5 Результаты анализа

Для определения концентрации золя, раствор выпаривался при $T=100^\circ\text{C}$ до получения сухого остатка, который затем анализировался с помощью РМА.

Результат анализа приведен в таблице 5.2.

Таблица 4.2 – Результат анализа приведен раствора кремнезоля(масс. %)

M_p [г]	M_{co} [г]	$K=M_{co}/M_p$	проба	Si	$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4.30	0.34	0.079	в сухом остатке	24.30	67.5
			в растворе	1.9	5.3

Анализ таблицы 4.2 показывает, что M_p – масса исходного раствора золя, M_{co} – масса сухого остатка после выпаривания

$K=M_{co}/M_p$ – коэффициент пересчета данных РМА для сухого остатка в концентрации.

Гель не содержит посторонних компонент и его концентрация – 5.3 масс. % соответствует заявленной.

Анализ таблицы 5.3 показывает, x/H – глубина в долях от общей толщины образца. 0 – поверхность со стороны пропитки, 1/2 – центр образца (поскольку пропитка производилась со всех сторон, максимальная глубина пропиточного слоя составляет примерно 12 мм при полной толщине образцов – 25 мм).

1) D400-контрольный

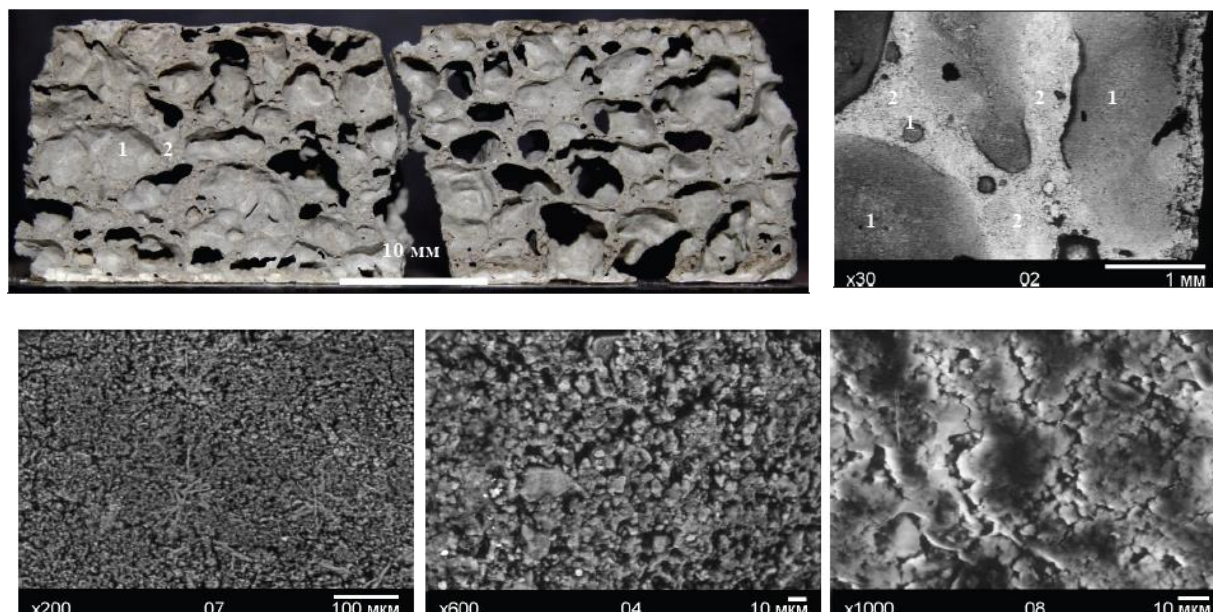


Рис. 4.3 – Электронно-микроскопические фотографии контрольных образцов бетона D400: 1 – ячейка, 2 – стенки (ребра) ячеек ($D_1 = 3$ мм, $D_2 = 0.5$ мм)

Таблица 4.3 – Результат анализа РМА образцов бетона D400(1) контрольный D400(2) с золе(масс. %)

Образец	х/Н	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
1	1/2	1.6	3.5	13.9	4.4	1.1	72.3	0.6	2.5
2	0	1.6	3.6	14.8	4.2	1.3	71.2	0.5	2.8
	1/2	1.4	3.3	14.2	4.2	1.4	72.0	0.6	2.9

Незначительные изменения состава по глубине образца №2 не позволяют получить профилограммы по глубине, однако, сравнение с образцом №1 и 2 (по SiO₂ – прирост концентрации 7%) указывает на проникновение гидросиликатного геля по всей его толщине.

2) D400 с золом

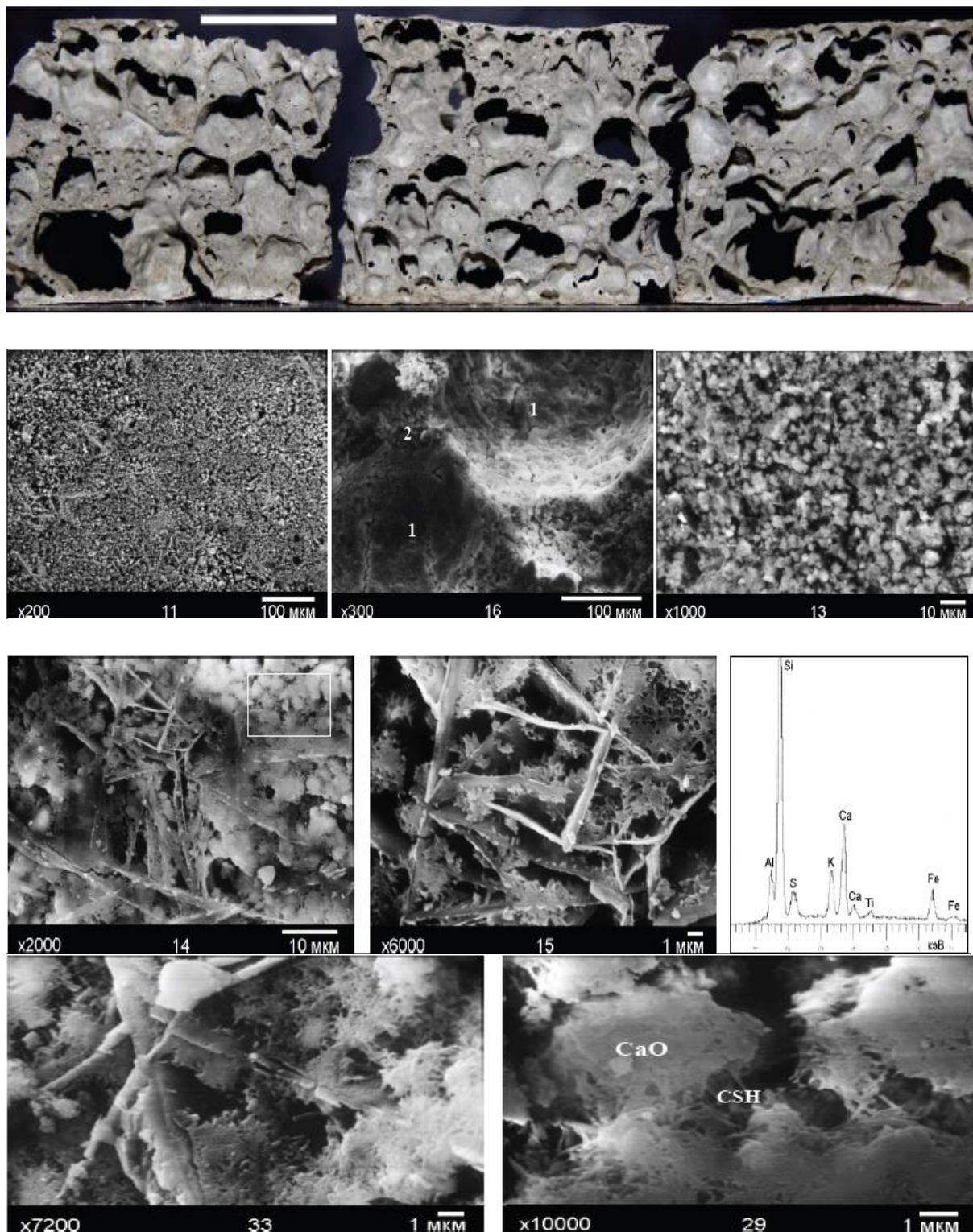


Рис. 4.4 – Электронно-микроскопические фотографии образцов пенобетона D400 с золом: 1 – макроячейки, 2 – стенки ячеек ($D_1 = 2.8$ мм, $D_2 = 0.6$ мм)

3) D500-контрольный

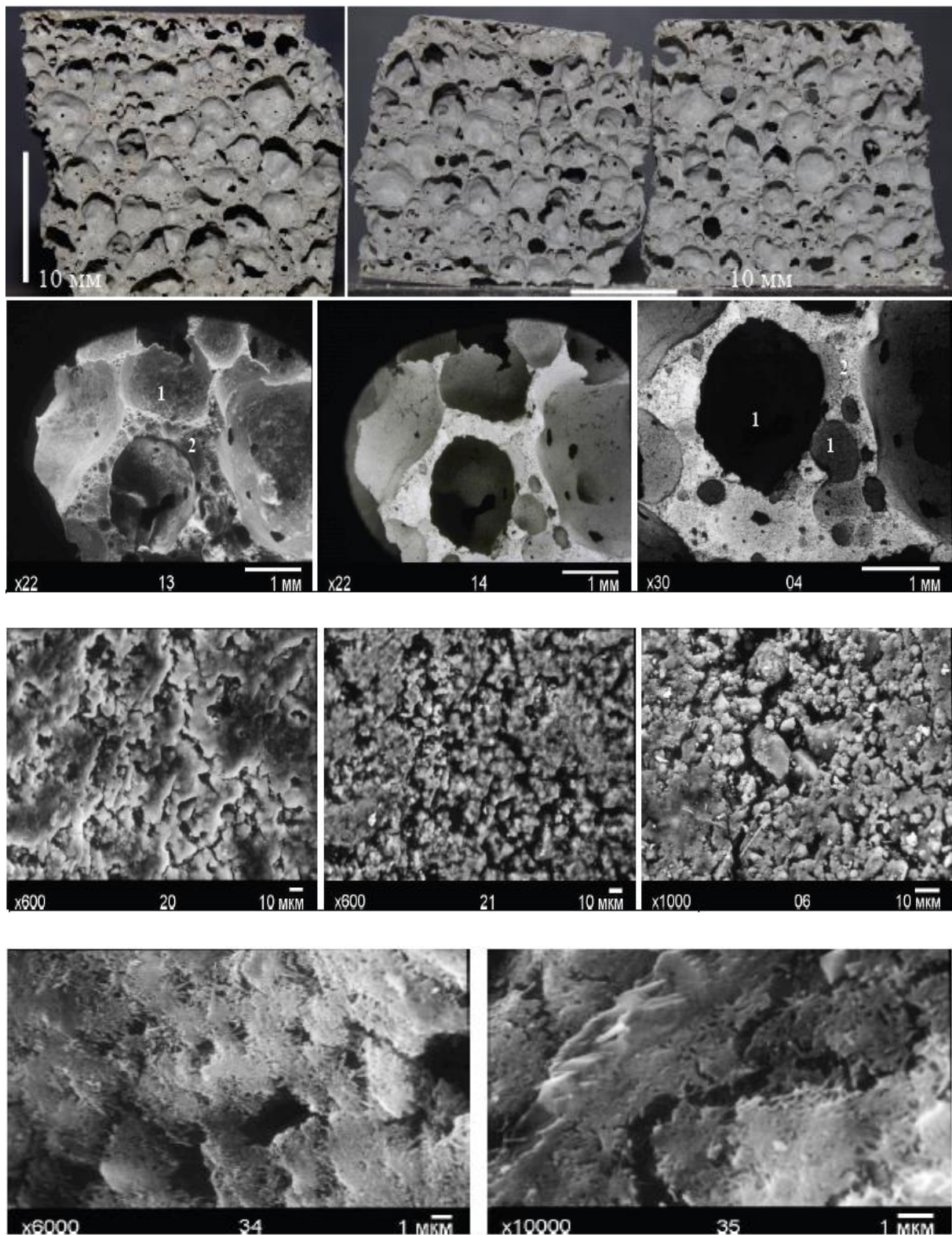


Рис. 4.5 – Электронно-микроскопические фотографии контрольных образцов пенобетона D500: 1– ячейки, 2 – стенки (ребра) ячеек ($D_1 = 2$, $D_2 = 0.6$ мм)

4) D500 с золом

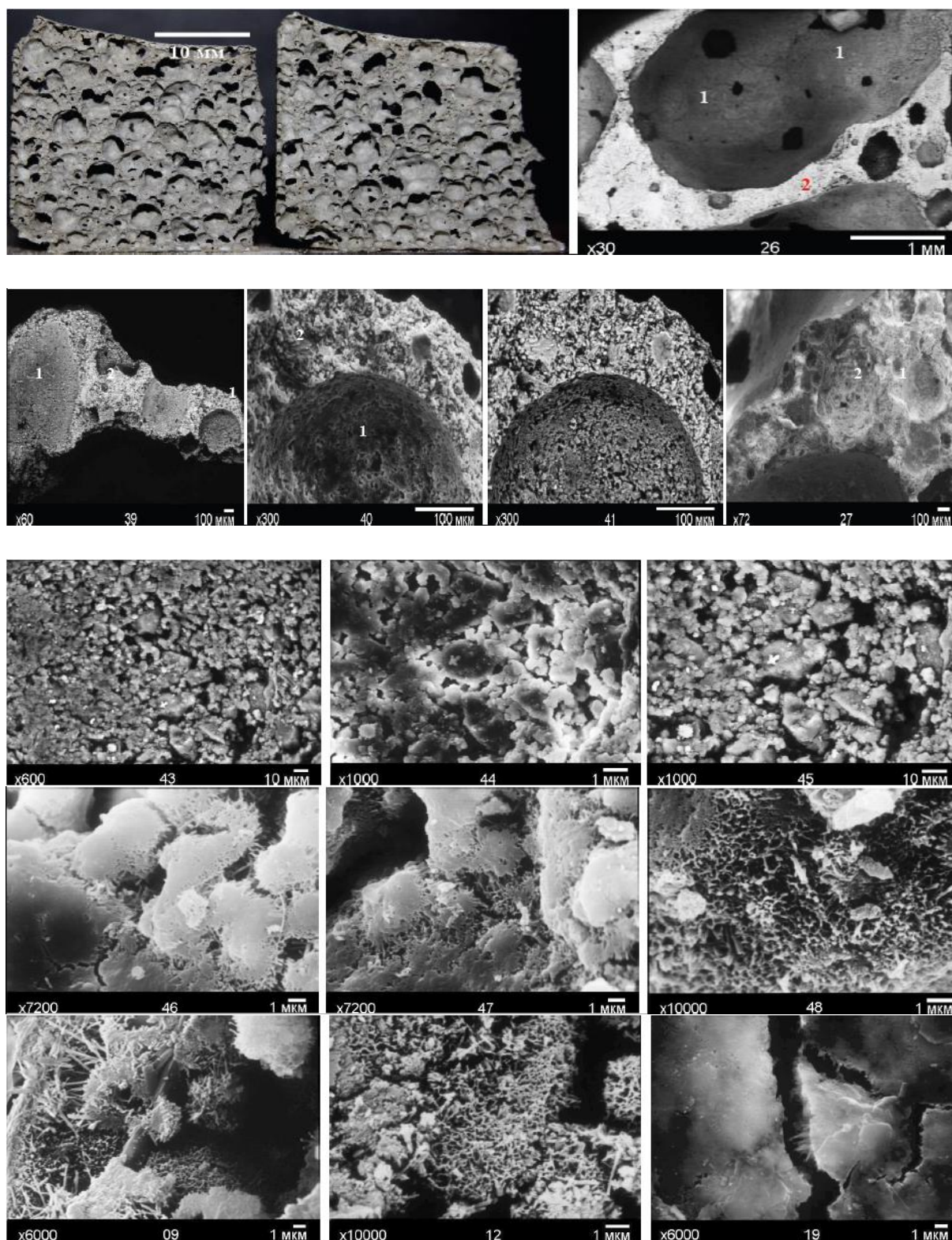


Рис. 4.6 – Электронно-микроскопические фотографии образцов пенобетона D500 с золом: 1 – ячейка, 2 – стенка ячейки ($D_1 = 2$ мм, $D_2 = 0.3$ мм)

Таблица 4.4 – Результат анализа РМА образцов пенобетона D500(3) контрольный D500(4) с золом(масс. %)

Образец	х/Н	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO/SiO ₂
3	0.5	1.6	3.1	19.2	4.2	2.0	67.1	0.2	2.6	3.5
4	0	1.5	3.0	21.9	3.6	2.2	64.9	0.4	2.4	3.0
	0.5	1.5	3.2	20.0	3.9	2.6	65.7	0.5	2.6	3.3

Анализ таблицы 5.4 показывает х/Н – глубина в долях полной толщины бруска (~ 25 мм), 0 – соответствует поверхности образца, 0.5 – середине, т.е. максимально возможной глубине при двухсторонней пропитке.

Таблица 4.5 – Результат анализа РМА образцов пенобетона D600(5) контрольный D600(6) с золом(масс. %)

Образец	х/Н	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO/SiO ₂
5	0.5	1.3	3.6	18.8	4.0	2.1	67.0	0.5	2.7	3.6
6	0	1.5	3.8	25.1	3.8	1.1	61.8	0.5	2.4	2.5
	0.5	1.2	4.1	22.6	4.0	1.0	63.1	0.5	3.5	2.8

Анализ таблицы 4.5 показывает х/Н – глубина в долях полной толщины бруска (~ 25 мм), 0 – соответствует поверхности образца, 0.5 – середине, т.е. максимально возможной глубине при двухсторонней пропитке.

Различие концентраций SiO₂, CaO и Fe₂O₃ в точках «0» и «0.5» позволяет получить концентрационные профили для этих компонентов, в соответствии с п. 3 раздела.

5) D600-контрольный

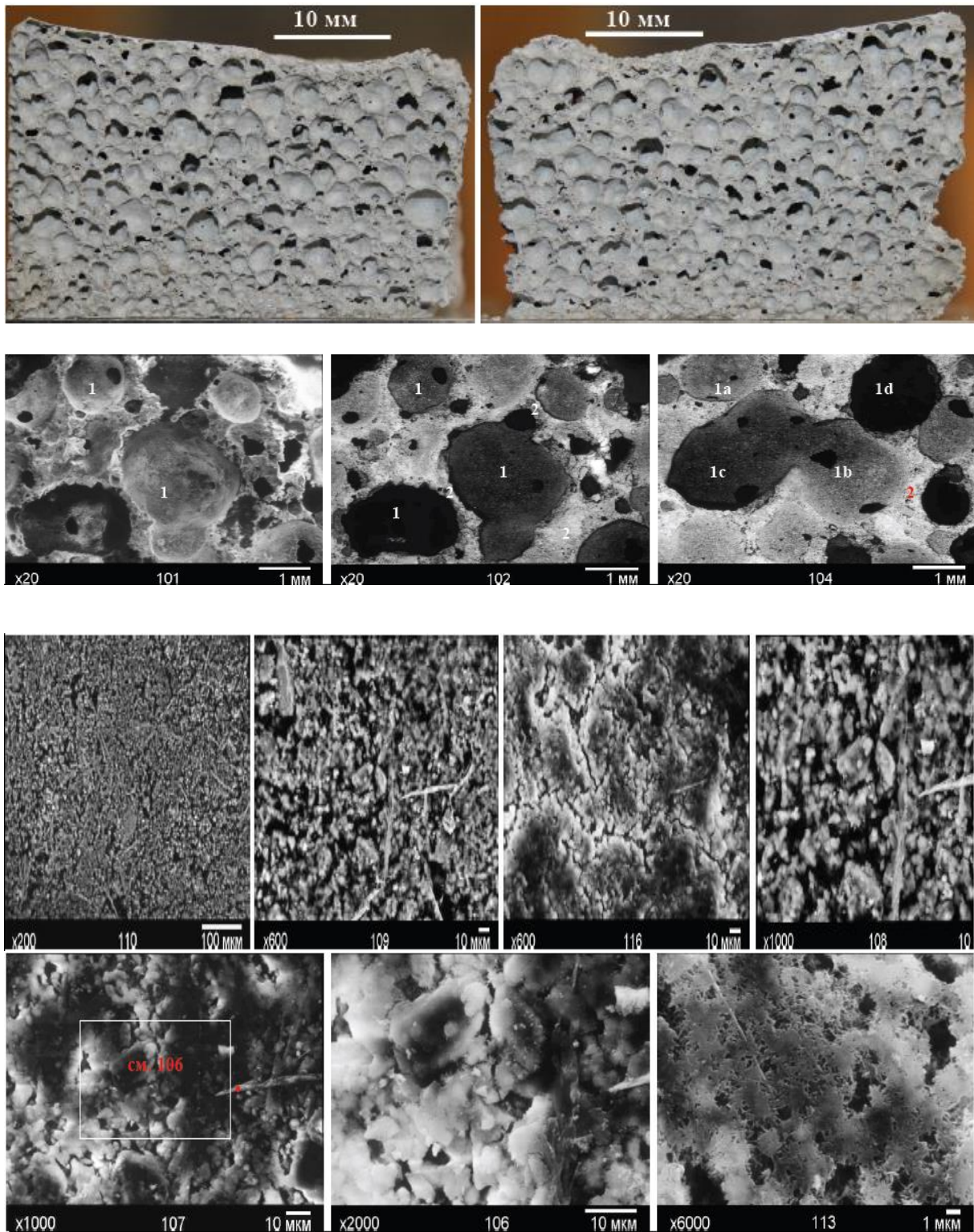


Рис. 4.7 – Электронно-микроскопические фотографии контрольных образцов пенобетона D600: 1 – ячейка, 2 – стенка ячейки ($D_1 = 1.8$ мм, $D_2 = 0.25$ мм);
 $h(1a) < h(1b) < h(1c) < h(1d)$

6) D600 с золом

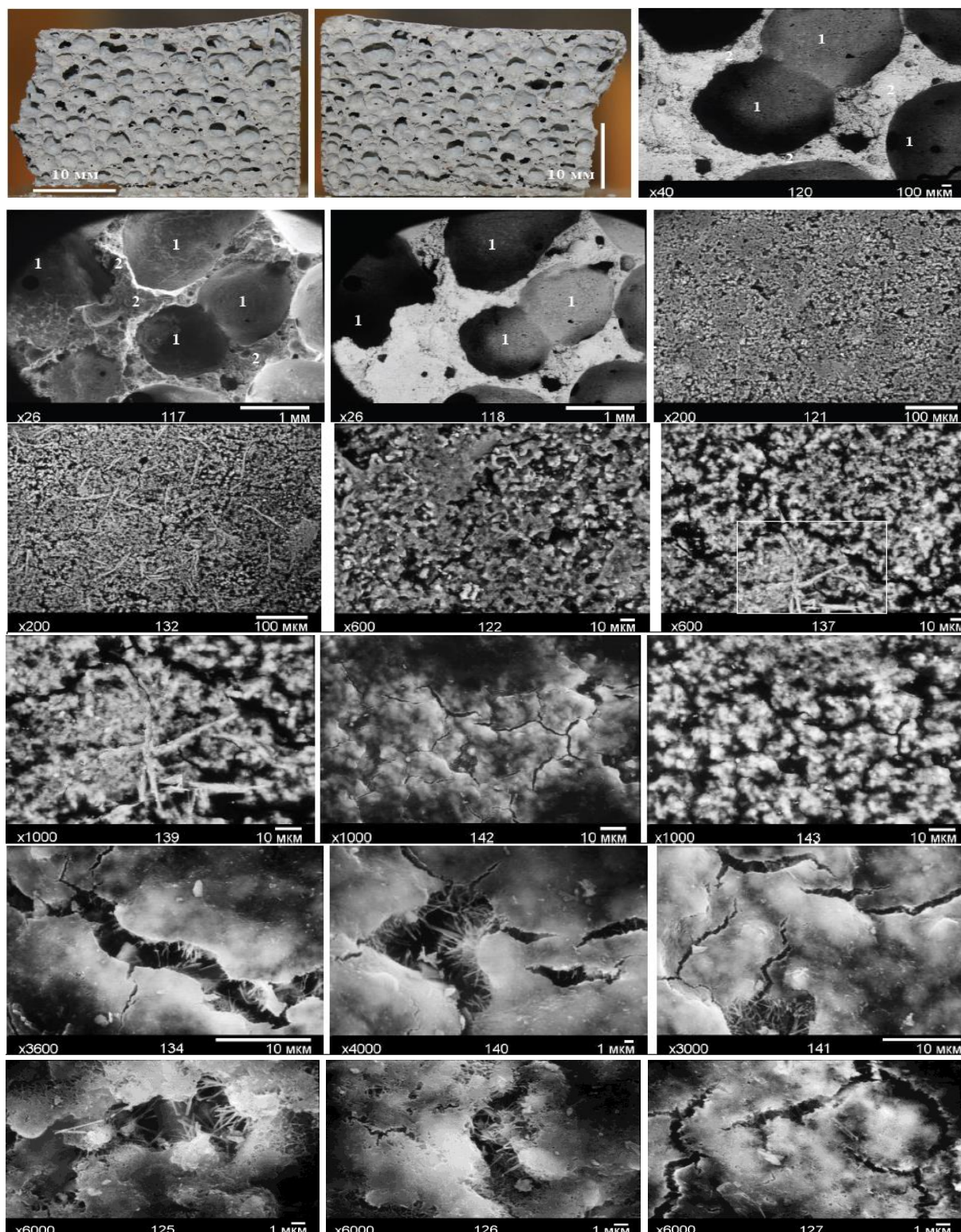


Рис. 4.8 – Электронно-микроскопические фотографии образцов пенобетона D600 с золом: 1 – ячейка, 2 – стенка ячейки ($D_1 = 1.7$ мм, $D_2 = 0.25$ мм)

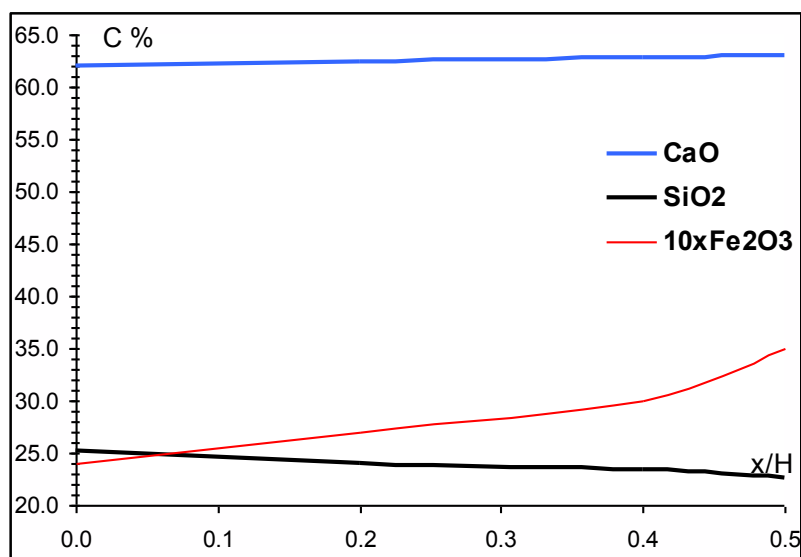
4.5 Методы анализа и пробоподготовки

Таблица 4.6 – Данные для профилирования (масс. %)

х/Н	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
0.0	25.1	61.8	2.4
0.2	24.0	62.5	2.7
0.4	23.5	62.8	3.0
0.5	22.6	63.0	3.5
5*	18.8	67.0	2.7

Примечание: х/Н – глубина в долях полной толщины бруска.

5* – данные для контрольного образца 5 (для сравнения) , т.е. модификация образца 6 силикатным золем сопровождается перераспределением концентрации отдельных компонентов, входящих в состав образца.



Так концентрация SiO₂ повышается на 30% по сравнению с контрольным образцом и монотонно убывает на 10% по толщине 6-го образца. Следовательно, золь пропитывает образец по всей толщине, что согласуется с данными по новообразованиям, обнаруженным также по всей глубине образца.

7) D2000-контрольный

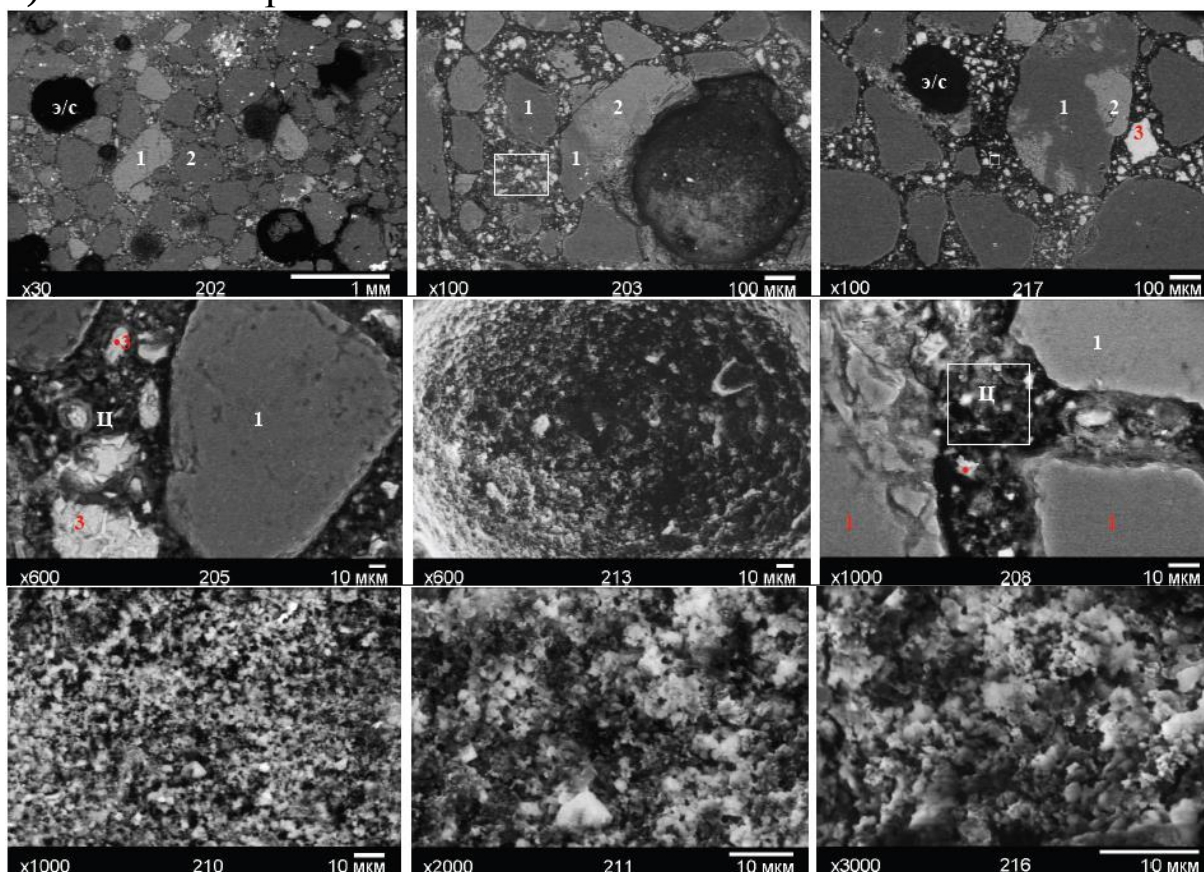


Рис. 4.9 – Электронно-микроскопические фотографии контрольных образцов мелкозернистого бетона D2000: 1 – SiO_2 , 2 – алюмосиликат калия, 3 – силикаты кальция, ц – матрица (цементный камень)

Таблица 4.7 – Результат анализа РМА образцов мелкозернистого бетона D2000(7) контрольный, D2000(8) с золом(масс. %)

Образец	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	CaO/ SiO_2
7	0.5	4.6	41.3	2.4	2.7	45.2	0.3	3.0	2.5
8	2.3	5.2	20.8	4.5	3.4	62.3	0.2	1.3	1.1

т.е. на срезе образца №8 новообразования удалось обнаружить только на глубине < 5 мм, т.е. гель активно проникает в тонкий приповерхностный слой, вероятно, из-за высокой плотности материала и малого размера пор (< 100 нм). В результате частицы геля ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) застревают в порах, а вода может просачиваться на всю толщину образца.

8) D2000 с золев

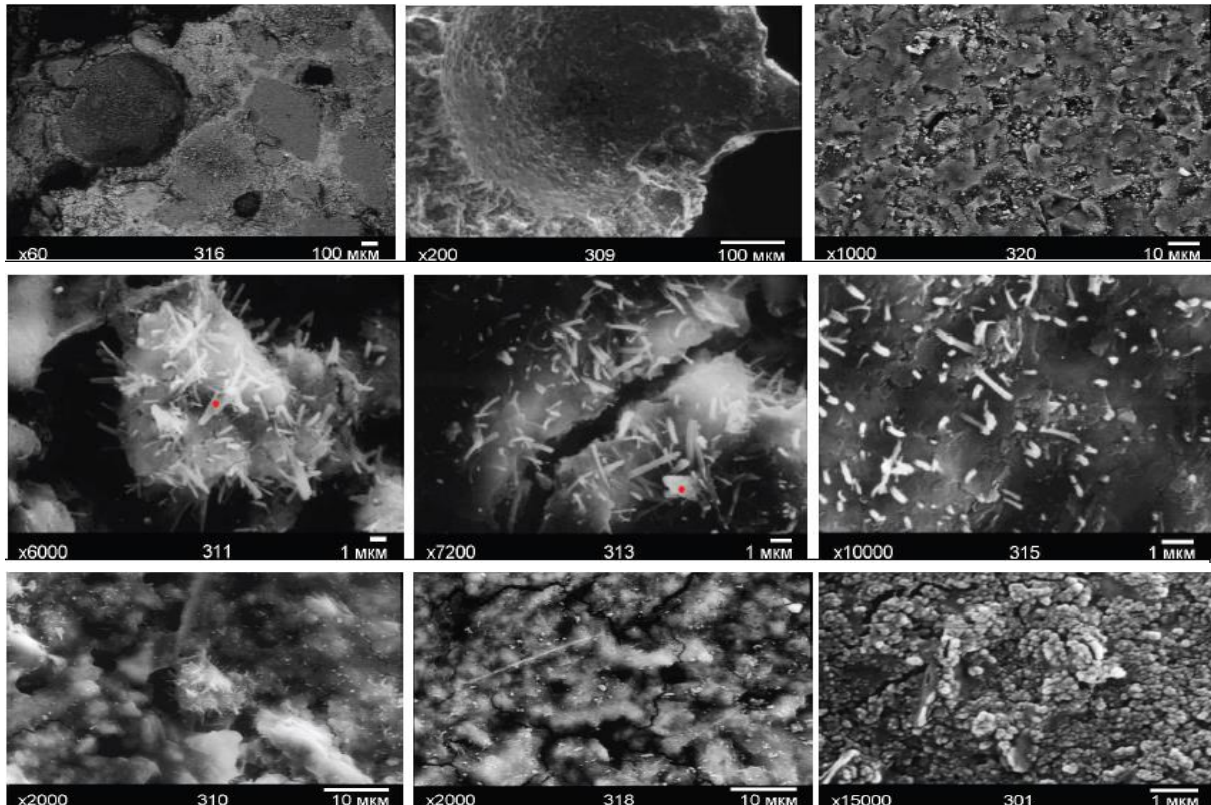


Рис. 4.10 – Электронно-микроскопические фотографии образцов мелкозернистого бетона D2000 с золев

Таблица 4.8 – Результаты исследования электронно-микроскопического анализа структуры

№	Образец	Средняя плотность, кг / м ³							
		D400		D500		D600		D2000	
		контр	с золев	контр	с золев	контр	с золев	контр	с золев
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 _{рм} /H		12.5		12.5		12.5		5
6	h/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

Представляли интерес следующие параметры структуры камня разной плотности с кремнезолом по сравнению с контрольным:

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

Анализ таблицы 5.8 показывает, что средний диаметр микропор в камне любой плотности с золом меньше – строка 1 в таблице, средняя толщина стенок между порами становится больше (строка 2); средний размер микропор становится меньше (строка 3); параметр проницаемости камня с золом уменьшается до 2-х раз (строка 4); максимальная глубина пропитки (строка 5) 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 соотношения CaO/SiO_2 в камне с золом падает (строка 8), что свидетельствует – понижении условности силикатов.

1) Используемые методы анализа показали, что гидросиликоновый модификатор активно проникает в пористую структуру пенобетонов №2(D400), 4(D500), 6(D600) на всю глубину, взаимодействуя с компонентами цементного геля и образуя характерные соединения в виде игольчато-пластинчатых макро и микрокристаллов: этtringитов, гидросиликатов, тоберморитов. При этом концентрация модификатора (по SiO_2) уменьшается по толщине всего на 10%.

2) Пропитка сопровождается увеличением размера частиц цементного камня (CSH), за счет нарастания на поверхности «шубы» из гидросиликатных игольчатых микрокристаллов, и уменьшением размеров и объёмной плотности микропор, за счет роста в них новообразований.

Таким образом наблюдается «залечивание» микротрещин и микропор с образованием связующего каркаса из этих новообразований. Такая армированная структура должна обладать повышенными прочностными свойствами.

5. ЭКСПЕРЕМЕНТА И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ПОГЛОЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДЕНИЯ РАСТВОРА КРЕМНЕЗОЛЯ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ ОПРОБОВАНИЕ

5.1. Экономическая эффективность применения метода поглощения в процессе твердения раствора кремнезеля

В процессе производства бетона и железобетонных конструкций одной из наиболее важных задач является стабильная и эффективная экономия затрат материальных, энергетических и трудовых ресурсов.

Для осуществления этой задачи необходимо успешно произвести ряд действий, а именно: правильно выбрать материал для приготовления бетона, определить оптимальный состав бетона и рационально организовать его производство таким образом, чтобы для достижения заданных свойств бетона требовалось минимальное количество материальных, энергетических и трудовых затрат.

Поскольку цемент является наиболее дорогим и энергоемким компонентом в составе бетона, то именно его экономия представляет собой важнейшую задачу в технологии бетона. К примеру, расход условного топлива на производство портландцемента М400 составляет около 280 кг/т, М600 – 345 кг/т, в то время как на производство природных заполнителей расходуется 3...6 кг/м³ и искусственных легких заполнителей 90... 130 кг/м³ условного топлива. Существует ряд способов экономии цемента, которые позволяют сократить его расход на 10-25% относительно средних статистических данных для рядовой технологии. К наиболее практичным и реализуемым способам экономии цемента можно отнести следующие:

- правильный выбор цемента в зависимости от требуемой прочности бетона и предполагаемых условий эксплуатации;

- введение в бетон суперпластификаторов, пластифицирующих, воздухововлекающих и комплексных добавок, снижающих водопотребность бетонной смеси (применение добавок особенно эффективно в производстве высокопрочных и морозостойких бетонов);

- использование бетонных смесей с минимально допустимой по условиям формирования изделий и конструкций подвижностью (для производства сборного железобетона, как правило, жестких и малоподвижных смесей);

- использование чистых заполнителей оптимального зернового состава и максимальной крупности, допустимой из условий бетонирования конструкций [100].

В таблице 5.1 представлены данные, показавшие повышение классов бетона разной средней плотности за счет повышения прочности изделий при использовании технологии поглощения кремнезоля в процессе твердения.

Таблица 5.1 – Изменение класса бетона разной средней плотности с поглощением раствора кремнезоля

Средняя плотность изделий кг/м³	Класс бетона по прочности на сжатие	
	контрольный	с золе
D400	B0,35	B0,75
D500	B0,75	B1,5
D600	B1	B2,0
D2000	B10	B20

Была проведена эколого-экономическая оценка эффективности применения ПК-технологии при изготовлении бетонных изделий разной средней плотности, рассмотренная с трех позиций:

1. Получение экономического выигрыша за счет уменьшения потребления цемента при производстве бетона с использованием технологии поглощения кремне
2. Получение экономического выигрыша за счет экономии природного сырья.
3. Получение экономического выигрыша за счет экономии топлива и электроэнергии.

5.2. Методика расчета экономической эффективности внедрения новой техники и технологии

Постоянное совершенствование техники и технологии сопровождается значительными дополнительными капитальными вложениями.

Внедрение в производство новой техники и технологии оправдано только тогда, когда оно обеспечивает экономический эффект:

- снижение затрат на производство единицы продукции;
- повышение качества изделий (экономия у потребителей);
- рост производительности труда.

Рассматриваются экономические результаты внедрения новой техники, экономический эффект определяется по формуле:

$$\text{Эпк} = \text{Рп} - \text{Зт}$$

где Эпк — экономический эффект от поглощения кремнезоля.

Рп – выручка от реализации продукции (средняя цена за 1 м³ бетона от разных производителей, руб)

Зт – себестоимость прироста бетона с поглощенным кремнезолом 1 м³, руб.

Экономический выигрыш непосредственно за счет разницы в стоимости бетона с поглощенным кремнеземом представлен в таблице 5.2.

Анализ таблицы 5.3 показывает, что за счет повышения уровня строительно-технических свойств изделий возможно снизить стоимость материальных затрат цемента и песка.

Таблица 5.2 – 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 кремнеземом	Средняя цена за 1 м ³ бетона от разных производителей, руб	Цена за 1 м ³ бетона с поглощенным кремнеземом, руб	Разница в стоимости за 1 м ³ , руб
1	2	3	4	5	6	7	8	9
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

Примечание: Цена за тонну цемента (М500-Д0) 6450 руб

В таблице 5.3 приведен анализ расхода цемента для достижения определенного класса без кремнезоля и по методу модифицирования.

В таблице 5.4 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 (табл. 2.9).

Таблица 5.3 – Изменение расхода цемента и стоимости при использовании метода модифицирования

Класс бетона, изделий контрольный	Расход цемента 1 м ³ , кг контрольный	Класс бетона после использования метода модифицирования	Рекомендуем расход цемента на 1 м ³ , кг для достижения	Разница в потреблении цемента на 1 м ³ , кг при использовании метода модифицирования	Стоимость кремнезоля на 1 м ³ в рублях	Выигрыш в стоимости за счет снижения расхода на м ³
B0,35	310	B0,75	320	10	20,51	43,990
B0,75	350	B1,5	360	10	25,64	38,860
B1	350	B2,0	450	100	32,05	612,950

Таблица 5.4 – Ресурсосохранность и энергосохранность при производстве бетонных изделий и конструкций с использованием нанорастворов

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
B0,75	10 / 3,1	0,24	20	2,1	0,9
B1,5	10 / 3,1	0,24	20	2,1	0,9
B2,0	100/ 31	2,4	200	21	9

5.3 Опытнo-промышленное опробование метода модифицирования раствором кремнезоля

На опытном участке, принадлежащем ООО «Невская строительная компания» по адресу: Ленинградская область, город Тосно, шоссе Барыбина, дом 29 (строительство здания), проводились испытания, направленные на понижение уровня водопоглощения мелкоштучными бетонными изделиями в результате поглощения кремнезоля бетонными изделиями в процессе твердения, что позволяет увеличить срок их эксплуатационной безопасности.

В качестве мелкоштучного изделия из бетона был взят бетонный цельный камень на цементном вяжущем с размерами ребер: длина – 390 ± 2 мм, ширина – 190 ± 2 мм, высота – 188 ± 3 мм в количестве 6 штук. Марка камней по пределу прочности при сжатии (среднему) – М200 (В15). Три образца взяты в качестве контрольных.

Предварительно был приготовлен 1,5%-ный раствор промышленного кремнезоля (ООО «СИТЕК») со следующими исходными характеристиками: состав – SiO_2 – 30,5%, Na_2O – 0,35%; pH – 10,2; плотность – $1,205 \text{ г/см}^3$; вязкость – 6,8 мПа·с; размер частиц – 12 нм. Полученный раствор кремнезоля был разлит в три пластиковые емкости площадью 1 м^2 и высотой 20 см.

В приготовленные растворы кремнезоля погружались вручную бетонные камни трехсуточного возраста нормального твердения на 10 часов (по одному в каждую емкость).

По истечении данного времени бетонные камни были изъяты и оставлены для нормального твердения в естественных условиях до 28 суток, после чего все шесть образцов в возрасте 28 суток подверглись испытаниям на прочность и определение водопоглощения этих изделий.

Результаты испытаний показали понижение водопоглощения до 80% у испытуемых образцов с кремнезолом по сравнению с контрольными при повышении прочности до 70%.

Таким образом, проведенные испытания показали, что обработка мелкоштучных изделий из тяжелого бетона в трехсуточном возрасте 1,5-ным раствором кремнезоля, попадающим в изделие в результате капиллярного подъема (поглощения), приводит к повышению уровня гидроизоляционных свойств за счет снижения водопоглощения, а, следовательно, и к увеличению срока эксплуатационной безопасности таких изделий и конструкций из них. Прочность изделий при этом увеличивается до 70%.

Следующие испытания были направлены на определение возможности исключения дальнейшего оштукатуривания изделий из пенобетона в результате поглощения раствора кремнезоля в процессе твердения. Опытные испытания проводились на опытном участке по адресу: Ленинградская область, Тосненский район, пос. Ушаки, дом 10б («Фельдшерско-акушерский пункт»). В качестве пенобетонных изделий были взяты блоки стеновые неавтоклавные из ячеистого пенобетона средней плотности D600 в количестве 6 штук с размерами ребер 200x300x600 мм. Три образца были взяты в качестве контрольных.

Предварительно приготовленный раствор промышленного кремнезоля (ООО «СИТЕК») 1,5%-ной концентрации был разлит в три пластиковые емкости площадью 1 м² и высотой 20 см.

В приготовленные растворы кремнезоля были погружены вручную пенобетонные блоки в возрасте трех суток на 10 часов (по одному в каждую емкость). В растворе находилась одна сторона блока на глубине 1 см. Концентрация раствора кремнезоля и продолжительность взаимодействия нанораствора с пенобетонными изделиями взяты, исходя

из данных экспериментов, проводимых с пенобетонами в аккредитованной лаборатории кафедры «Инженерная химия и естествознание» Петербургского государственного университета путей сообщения.

По истечении данного времени пенобетонные блоки были изъяты и оставлены для нормального твердения в естественных условиях на 28 суток. Далее все шесть образцов в возрасте 28 суток подверглись испытаниям на прочность и определение водопоглощения этих изделий.

Результаты испытаний показали понижение водопоглощения до 60% у испытуемых образцов пенобетона по сравнению с контрольными.

Проведенные испытания показали, что образующийся в процессе поглощения твердеющими пенобетонными изделиями раствора кремнезоля защитный слой, усиленный гидросиликатами кальция, снижает водопоглощение на 60%. Таким образом, создается у изделия защитный слой, который может быть в дальнейшем рассмотрен или как антикоррозионный, или как слой вместо штукатурного, или для каких-либо других целей, связанных со снижением водопоглощения (рис. 6.1)



Рис. 5.1. Почвы республики Ирак показана реальный почвенный слой республики Ирак, который демонстрирует засоленность. Рис. 5.2., 5.3.

показаны этапы строительства, использующие полиэтилен для предохранения бетонных изделий. Результаты работы показывают, что метод модифицирования бетона кремнезолью может быть использован вместо полиэтилена, что одновременно предотвращает загрязнение ионов и служит для геоэкозащиты.



Рис. 5.2. Технологический этап строительства



Рис. 5.3. Технологический этап строительства, использующий полиэтилен как барьер к проникновению засоленных вод.

Выводы по работе.

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 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 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 конструктивного 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scrivener K. L., Kirkpatrick R. J. / Innovation in use and research on cementitious material // Cement and Concrete Research. – 2008. – №38. – P. 128-136.
2. Ramachandran V. S. / Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology // William Andrew Inc. – 1995. – 1153 p.
3. Cement Association of Canada, Concrete Design Handbook, 3rd ed., 983 pp., 2006.
4. News Office at the Massachusetts Institute of Technology, MIT Tech Talk, Vol. 42 No.2, 1997.
5. Le Chatelier H. / Experimental Researches on the Constitution of Hydraulic Mortars // New York. – 1905. – 132p.
6. Ciach T.D., Gillott J.E., Swenson E.G. and Sereda P.J. / Microstructure of calcium silicate hydrates // Cement and Concrete Research. – 1971. – №1. – P. 13-25.
7. Beaudoin, J.J. / Why Engineers Need Materials Science // Concrete International. – 1999. – P. 86-89.
8. RILEM TC 197 CNM, Nanotechnology in Construction Materials, activity started in 2002.
9. ACI 236-0D, Material Science – Nanotechnology of Concrete, activity started in 2007.
10. Raki L., Beaudoin J.J., Alizadeh R. / Nanotechnology application for sustainable cementbased products // Nanotechnology in Construction, Proceedings of NICOM3: 3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction. – Prague, Czech Republic. – May 31-June 2 2009. – P. 119-124.

11. Richardson, I.G. / The nature of C-S-H in hardened cements // Cem. Concr. Res. – 1999. – №29. – P. 1131–1147.

12. Alizadeh, R.; Beaudoin, J.J.; Ramachandran, V.S.; Raki, L. / Applicability of the Hedvall effect to study the reactivity of calcium silicate hydrates // Adv. Cem. Res. – 2009. – №21. P. 59–66.

13. Nonat, A. / The structure and stoichiometry of C-S-H // Cem. Concr. Res. – 2004. – №34. – P. 1521–1528.

14. Ramachandran, V.S.; Feldman, R.F.; Beaudoin, J.J. / Concrete Science; Heyden & Son Ltd // London, UK. – 1981. – P. 54–89.

15. Taylor, H.F.W. / Cement Chemistry, 2nd ed.; Thomas Telford // London, UK. – 1997. – P. 231–244.

16. Powers, T.C.; Brownyard, T.L. / Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste // ACI J. Proc. 1946–1947, 43, pp. 101, 249, 469, 549, 669, 845, 933.

17. Feldman, R.F.; Sereda, P.J. / A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties // Matériaux et Construct. – 1968. – №1. – P. 509–520.

18. Feldman, R.F.; Sereda, P.J. A new model for hydrated Portland cement paste and its practical implications. Eng. J. Can. 1970, 53, 53–59.

19. Jennings, H.M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. Cem. Concr. Res. 2008, 38, 275–289.

20. Mehta P. K. and Monteiro P. J. M., Concrete; Microstructure, Properties and Materials, 3rd edition, McGraw-Hill, 2006.

21. Feldman R.F., “The flow of helium into the interlayer spaces of hydrated Portland cement paste,” Cem Concr Res 1(3), 285–300, 1971.

22. Feldman R. F. and Sereda P. J., “A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties,” Matériaux et Construction, 1(6) 509-520, 1968.

23. R.F. Feldman and P. Sereda, "A new model for hydrated Portland cement and its practical implications," *Engineering J Can*, 53(8-9) 53-59, 1970.
24. Alizadeh, R.; Beaudoin, J.J.; Raki, L. C-S-H (I)-A nanostructural model for the removal of water from hydrated cement paste? *J. Am. Ceram. Soc.* 2007, 90, 670–672.
25. Chen, J.J.; Thomas, J.J.; Taylor, H.F.W.; Jennings, H.M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cem. Concr. Res.* 2004, 34, 1499–1599.
26. Cong, X.; Kirkpatrick, R.J. ^{29}Si and ^{17}O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates. *Adv. Cem. Based Mater.* 1996, 3, 133–143.
27. Megaw H.D. and C.H. Kelsey, "Crystal structure of tobermorite," *Nature*, 177, 390–391, 1956.
28. Hamid S.A., "The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}]\cdot 1\text{H}_2\text{O}$," *Zeitschrift für Kristallographie*, 154, 189-198, 1981.
29. Bonaccorsiw E. and Merlino S., "The crystal structure of tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H phase," *J American Ceramic Society*, 88(3), 505-512, 2005.
30. Richardson I. G., "The calcium silicate hydrates," *Cement and Concrete Research*, 38, 137-158, 2008.
31. Minet, J.; Abramson, S.; Bresson, B.; Franceschini, A.; Van Damme, H.; Lequeux, N. Organic calcium silicate hydrate hybrids: A new approach to cement-based nanocomposites. *J. Mater.Chem.* 2006, 16, 1379–1383.
32. Beaudoin, J.J.; Drame, H.; Raki, L.; Alizadeh, R. Formation and characterization of calcium silicate hydrate-hexadecyltrimethylammonium nanostructures, *J. Mater. Res.* 2008, 23, 2804–2815.

33. Beaudoin, J.J.; Drame, H.; Raki, L.; Alizadeh, R. Formation and properties of C-S-H -PEG nanostructures, *Mater. Struct.* 2009, 42, 1003–1014.
34. Beaudoin, J.J.; Raki L.; Alizadeh, R. A ^{29}Si MAS NMR study of the modified C-S-H nanostructures. *Cem. Concr. Compos.* 2009, 31, 585–590.
35. Matsuyama, H.; Young, J.F. Synthesis of calcium silicate hydrate/polymer complexes: Part I. *Mater. Res.* 1999, 14, 3379–3388.
36. Mojumdar, S.C.; Raki, L. Preparation and properties of calcium silicate hydrate-poly (vinyl alcohol) nanocomposite materials *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005, 82, 89–95.
37. Franceschini, A, Abramson, S.; Mancini, V.; Bresson, B.; Chassenieux, C.; Lequeux, N. New covalent bonded polymer-calcium silicate hydrate composites. *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 913–922.
38. Hong, S.I.; Oh, Y.S. Dissolution kinetics and physical characterization of three layered tablet with poly (ethylene) oxide core matrix capped by Carbopol. *Int. J. Pharm.* 2008, 356, 121–129.
39. Ai, H.; Jones, S.; Devilliers, M.; Lvov, Y. Nano-encapsulation of furosemide microcrystals for controlled drug release. *J. Control. Release* 2003, 86, 59–68.
40. Kwon, I.C.; Bae, Y.H.; Kim, S.W. Electrically erodible polymer gel for controlled release of drugs. *Nature* 1991, 354, 291–293.
41. Del Hoyo, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. *Appl. Clay Sci.* 2007, 36, 103–121.
42. Bin Hussein, M.Z.; Zainal, Z.; Yhaya, A.H.; Foo, D.W.V. Controlled release of a plant growth regulator, α -naphthaleneacetate from the lamella of Zn–Al-layered double hydroxide nanocomposite. *J. Control. Release* 2002, 82, 417–427.
43. Deep, C.; Sraf, S. Novel approaches in herbal cosmetics. *J. Cosmet Dermatol*, 2007, 7, 89–95.

44. Hermann, A.; Debonneville, C.; Laubscher, V.; Aymar, L. Dynamic headspace analysis of the light-induced controlled release of perfumery aldehydes and ketones from alpha-esters in body care and household applications. *Flavour Frag. J.* 2000, 15, 415–420.
45. Kuang, Y.; Ou, J. Self-repairing performance of concrete beams strengthened using super elastic SMA wires in combination with adhesives released from hollow fibers. *Smart Mater. Struct.* 2008, 17, 1–7
46. Cavani, F.; Trifirio, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today* 1991, 11, 173–301.
47. Alexander, G.B. Heston, W.M. and Ller, R.K. The solubility of amorphous silica in water: *J. Phys. Chem.* 1954, 58, 453-455c.
48. Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*, John Wiley and Sons, New York, NY, 1979, 4, 145c.
49. Lerman, S.I., Scheerer, C.C., "The Chemical Behavior of Silica," *ULTRAPURE WATER*, December 1988, 78c.
50. Touma, W. E.; Fowler, D. W.; Carrasquillo, R. L. Alkali-silica reaction in Portland cement concrete: testing methods alternatives. International Center for Aggregates Research (ICAR), Research Report ICAR-301-1F, 2001.
51. Prezzi, M.; Monteiro, P. J. M.; Sposito, G. The alkali-silica reaction, Part I: Use of the Double-Layer Theory to Explain the Behavior of Reaction-Product Gels, *Mater. J.* **1997**, 94(1), 10-17.
52. Leming, M. L.; Mitchell, J. F.; Johnson, J. K.; Ahmad, S. H. Investigation of alkali-silica reactivity in North Carolina Highway Structures, Department of Civil Engineering, North Carolina State University, 1996.
53. Justnes, H., Sellevold, E.J., et, al “ The influence of cement characteristics on chemical shrinkage”, *Proceddings of the international workshop on autogeneous shrinkage of concrete* , Hiroshima, Japan, June 13 - 14, 1998, pp. 67-76.

54. Justnes, H., Van Gemert, A., et al “ Total and external chemical shrinkage of low w/c ratio cement paste”, Advances in cement research , Vol. 8, No. 31, 1996 , pp. 121-126.

55. Justnes, H., Hammer, T.A., et al “ Chemical shrinkage of cement paste mortar and concrete”, Proceedings of the international workshop on autogeneous shrinkage of concrete, Hiroshima , Japan, June 13-14 , 1998, pp. 201-211.

56. Justnes, H. Sellevold, E. J., et al “ Chemical shrinkage of cementitious paste with mineral additives”, Proceedings of the second international research seminar on self-desiccation and its important in concrete technology, Lund, Sweden, June 18, 1999, pp.73-84.

57. Повышение качества неавтоклавного пенобетона добавками наноразмера / Сватовская Л.Б., Сычева А.М., Елисеева Н.Н. // Научный интернет-журнал: Нанотехнологии в строительстве, ISSN 2075-8545, 2011 – №1. – С. 50.

58. Нанодобавки из кремне- и железо(III)-содержащего золя для тяжелого бетона на рядовых цементах / Сватовская Л.Б., Соловьева В.Я., Степанова И.В., Старчуков Д.С. // Научный интернет-журнал: Нанотехнологии в строительстве, ISSN 2075-8545, 2010 – №5.

59. Некоторые информационные признаки для классификации чаастиц наноразмера / Сватовская Л.Б. // СПб: Изд-во «Спутник+», Естественные и технические науки, 2012 – №5. – С. 247-249.

60. Использование метода капиллярного подсоса нанорастворов для развития геоэкозащитных строительных технологий транспорта / Сватовская Л.Б., Сычева А.М., Хаммади М., Бойкова Т.И. // СПб: Известия ПГУПС, 2013. – №1.

61. Термодинамические свойства веществ: справочник / Рябин В.А., Остроумов М.А. // Изд-во: Химия, 1977.

62. Термодинамика силикатов / Бабушкин В.И. // М.: Стройиздат, 1972.

63. P. Gu, J.J. Beaudoin, A conduction calorimetric study of early hydration of ordinary Portland cement/high alumina cement pastes, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 3875–3881.

64. E.T. Stepkowska, et al., Study of hydration of two cements of different strengths, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 69 (2002) 187–204.

65. I.G. Richardson, The nature of the hydration products in hardened cement pastes, *Cement and Concrete Composites* 22 (2000) 97–113.

66. K.L. Scrivener, Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, *Cement and Concrete Composites* 26 (2004) 935–945.

67. Инфракрасные спектры минералов / Плюснина И.И. // Изд-во Московского университета, 1977.

68. M.Y.A. Mollah, et al., A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 267–273.

69. D.A. Silva, H.R. Roman, P.J.P. Gleize, Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 1383–1390.

70. M.Y.A. Mollah, M. Kesmez, D.L. Cocke, An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification/stabilization (S/S) of arsenic(V) in Portland cement type-V, *Science of the Total Environment* (325) (2003) 255–262.

71. T.L. Hughes, et al., Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy, *Advanced Cement Based Materials* 2 (1995) 91–104.

72. J. Bjornstrom, Influence of nano-silica and organic admixtures on cement hydration — a mechanistic investigation, Department of Chemistry, Goteborg University, Gothenburg, 2005.

73. A.H. Delgado, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, Comparison of IR techniques for the characterization of construction cement minerals and hydrated products, *Applied Spectroscopy* 50 (8) (1996) 970–976.

74. M.A. Trezza, A.E. Lavat, Analysis of the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 869–872.

75. P. Yu, et al., Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and farinfrared spectroscopy, *Journal of American Ceramic Society* 82 (3) (1999) 742–748.

76. J. Péra, S. Husson, B. Guilhot, Influence of finely ground limestone on cement hydration, *Cement and Concrete Composites* 21 (1999) 99–105.

78. Петрография цементов и бетонов / Ларионова З.М. // М.: Стройиздат, 1974.

79. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. // М.: Высшая школа, 1981.

80. Poon CS and Wong YL. 2004. Hardened properties of self-compacting concrete Prepared with rejected fly ash: Before and after exposure to elevated temperature. American Concrete Institute Chine Chapter Inaugural Symposium: Challenges in Concrete Technology, 20July 2004, American Concrete Institute, American Concrete Institute China Chapter, Professional Development Research Limited, pp 1-19

81. Sha W, O'Neill EA, and Guo Z. 1999. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement. *C&CR* 29(9):1487-9

82. J.Bensted. et P.N. Aukchand, 1991, Application of Heat Flow Calorimetry to the study of oil well cements, *Proceeding of fifth European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry*, Nice, France, Vol 3, reprinted from the journal of thermal Analysis

83. W. Sha ,G.B.Pereira, 2001, Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity , Cement and Concrete Composites vol.23.

84. Colston S. L.; O'Connor D., Barnes P.; Mayes E. L.; Mann S.; Freimuth H.; Ehrfeld W. Functional micro-concrete: The incorporation of zeolites and inorganic nano-particles into cement microstructures // Journal of Materials Science Letters. — 2000. — Vol. 19, № 12. — P. 1085–1088.

85. Комохов П. Г., Харитонов А. М. Наноструктурная модель цементного камня для оценки свойств композиционного материала // Популярное бетоноведение. — 2007. — № 2 (16). — С. 125–127.

86. Hanehara S.; Ichikawa M. Nanotechnology of cement and concrete // Taiheiyo Cement Kenkyu Hokoku. — 2001. — № 141. — P. 47–58.

87. Лесовик, В.С. Методы исследований строительных материалов (под грифом УМО)/ В.С. Лесовик, А.Д. Толстой, Н.В. Чернышева, А.С. Коломацкий // Учебное пособие. — Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2010. — 96 с.

88. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. / Тимашев В.В., Савельев В.Г.. — М.: Высшая школа. — 1981 — 335 с.

89. Попов К.Н. Оценка качества строительных материалов (Физико-механические исследования строительных материалов). — М.: АСВ, . 2001.

90. Методы исследования строительных материалов. Методические указания к выполнению лабораторных работ, БГТУ им. В.Г. Шухова. — 2003.

91. Козлова, В. К. Состав алюминатно-алюмоферритных фаз и их продукты гидратации в различных цементах и смешанных вяжущих: монография / В. К. Козлова, Ю. В. Карпова, А. М. Маноха. — Барнаул: Алт. гос. техн. ун-т им. И. И. Ползунова, 2008. — 302 с.

92. ASTM C1723-10. Standard guide for examination of hardened concrete using scanning electron microscopy. ASTM: PA; 2001

93. Nazari A, Riahi S. The effects of SiO_2 nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete, *Composites: Part B*, No. 3, 42(2010) 570-8.

94. Kondo R, Ueda S. 5th Int symp on the chem of cement, Part 2. 1968: p. 211.

95. Nazari A, Riahi S. The effects of Cr_2O_3 nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media. *Materials Science and Engineering A*, No. 3, 528(2010) 1173–82.

96. Nazari A, Riahi S. The role of SiO_2 nanoparticles and ground granulated blast furnace slag admixtures on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete. *Materials Science and Engineering A*, No. 8, 52(2010) 2149–57.

97. Ye Q. Research on the comparison of pozzolanic activity between Nano- SiO_2 and silica fume. *Concrete Journal*, No. 1, 3(2001) 19-22

98. Chen RS, Ye Q. Research on the comparison of properties of hardened cement paste between Nano- SiO_2 and silica fume added concrete, *Concrete Journal*, No. 1, 1(2002) 7-10

99. Ye Q, Zhang ZN, Chen RS, Mac C. Interaction of Nano- SiO_2 with calcium hydroxide crystals at interface between hardened cement paste and aggregate. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, No. 3, 31(2003)

100. Исакович Г. А., Слущкий Ю. Б. Экономия топливно-энергетических ресурсов в строительстве. - М.: Стройиздат, 1988. - 214 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Утверждаю
Генеральный директор
ООО «Невская строительная компания»
Бажина Ю.В.
« » 2013г.

АКТ

об опытном испытании технологии снижения капиллярного подсоса
(водопоглощения) мелкоштучными изделиями из плотного бетона

Мы, нижеподписавшиеся: от ООО «Невская строительная компания» (ООО «НСК»): начальник участка Мекибаев А.Н.; от Петербургского государственного университета путей сообщения (ПГУПС): докторант кафедры «Инженерная химия и естествознание» Байдарашвили М.М., докторант кафедры «Инженерная химия и естествознание» Сурков В.Н., аспирант кафедры «Инженерная химия и естествознание» Хаммади М. составили настоящий акт о том, что в период с 20.05.2013 г. по 28.06.2013 г. на опытном участке по адресу: Ленинградская область, город Тосно, шоссе Барыбина, д. 29 (СТРОИТЕЛЬСТВО ЗДАНИЯ МОРГА) проводились испытания, направленные на понижение уровня водопоглощения мелкоштучными бетонными изделиями в результате капиллярного поглощения кремнезоля, что позволит увеличить срок их эксплуатационной безопасности.

В качестве мелкоштучного изделия из бетона был взят бетонный цельный камень на цементном вяжущем с размерами ребер: длина – 390 ± 2 мм, ширина – 190 ± 2 мм, высота – 188 ± 3 мм в количестве 6 штук. Марка камней по пределу прочности при сжатии (среднему) – М200 (В15). Три образца взяты в качестве контрольных.

Предварительно был приготовлен 1,5%-ный раствор промышленного кремнезоля (ООО «СИТЕК») со следующими исходными характеристиками: состав – SiO_2 – 30,5%, Na_2O – 0,35%; pH – 10,2; плотность – $1,205 \text{ г/см}^3$; вязкость – 6,8 мПа·с; размер частиц – 12 нм. Полученный раствор кремнезоля был разлит в три пластиковые емкости площадью 1 м^2 и высотой 20 см.

В приготовленные растворы кремнезоля были погружены вручную бетонные камни трехсуточного возраста нормального твердения на 10 часов

(по одному в каждую емкость). Концентрация раствора кремнезоля и продолжительность взаимодействия нанораствора с бетонным изделием взяты, исходя из данных экспериментов, проводимых в аккредитованной лаборатории кафедры «Инженерная химия и естествознание» Петербургского государственного университета путей сообщения.

По истечении данного времени бетонные камни были изъяты и оставлены для нормального твердения в естественных условиях на 28 суток, после чего все шесть образцов в возрасте 28 суток подверглись испытаниям на определение водопоглощения этих изделий.

Результаты испытаний показали понижение водопоглощения до 80% у испытуемых образцов по сравнению с контрольными.

Заключение:

Проведенные испытания показали, что обработка мелкоштучных изделий из тяжелого бетона в трехсуточном возрасте 1,5-ным раствором кремнезоля, в результате капиллярного подъема (поглощения), приводит к повышению гидроизоляционных свойств за счет снижения водопоглощения, а следовательно и к увеличению срока эксплуатационной безопасности изделий и строительных конструкций из них.

От ООО «НСК»

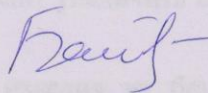
Начальник участка



Мекибаев А.Н.

От ПГУПС:

докторант кафедры
«Инженерная химия и
естествознание» к.т.н., доцент



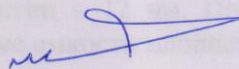
Байдарашивили М.М.

докторант кафедры
«Инженерная химия и
естествознание», к.т.н.



Сурков В.Н.

аспирант кафедры
«Инженерная химия и
естествознание»



Хаммади М.

Приложение 2

Утверждаю
Генеральный директор
ООО «Невская строительная компания»
Бажина Ю.В.
« _____ » _____ 2013 г.



АКТ

Об опытном испытании технологии поглощения твердеющими
пенобетонными изделиями раствора кремнезоля для предотвращения
дальнейшего оштукатуривания

Мы, нижеподписавшиеся: от ООО «Невская строительная компания» (ООО «НСК») Начальник участка Одинцов М.С.; от Петербургского государственного университета путей сообщения (ПГУПС): докторант кафедры «Инженерная химия и естествознание» Байдарашвили М.М., докторант кафедры «Инженерная химия и естествознание» Сурков В.Н., аспирант кафедры «Инженерная химия и естествознание» Хаммади М. составили настоящий акт о том, что в период с 18.11.2013 г. по 16.12.2013 г. проводились опытные испытания по поглощению твердеющих изделий из пенобетона раствора кремнезоля для определения возможности исключения дальнейшего оштукатуривания. Испытания проводились на опытном участке по адресу: Ленинградская область, Тосненский район, пос. Ушаки, д.106 «Фельдшерско-акушерский пункт»

В качестве пенобетонных изделий были взяты блоки стеновые неавтоклавные из ячеистого пенобетона средней плотности D600 в количестве 6 штук с размерами ребер 200х300х600 мм. Три образца были взяты в качестве контрольных.

Для эксперимента был предварительно приготовлен раствор промышленного кремнезоля (ООО «СИТЕК») 1,5%-ной концентрации со следующими исходными характеристиками: состав – SiO_2 – 30,5%, Na_2O – 0,35%; pH – 10,2; плотность – 1,205 г/см³; вязкость – 6,8 мПа·с; размер частиц – 12 нм. Полученный раствор кремнезоля был разлит в три пластиковые емкости площадью 1 м² и высотой 20 см.

В приготовленные растворы кремнезоля были погружены вручную пенобетонные блоки в возрасте трех суток на 10 часов (по одному в каждую емкость). В растворе находилась одна сторона блока на глубине 1 см. Концентрация раствора кремнезоля и продолжительность взаимодействия нанораствора с пенобетонными изделиями взяты, исходя из данных экспериментов, проводимых с пенобетонами в аккредитованной лаборатории

кафедры «Инженерная химия и естествознание» Петербургского государственного университета путей сообщения.

По истечении данного времени пенобетонные блоки были изъяты и оставлены для нормального твердения в естественных условиях на 28 суток. Далее все шесть образцов в возрасте 28 суток подверглись испытаниям на определение водопоглощения этих изделий.

Результаты испытаний показали понижение водопоглощения до 60% у испытуемых образцов пенобетона по сравнению с контрольными.

Закключение:

Проведенные испытания показали, что применение технологии поглощения твердеющими пенобетонными изделиями раствора кремнезоля снижает водопоглощение у обработанных изделий из пенобетона и обеспечивает безопасную эксплуатацию пенобетонных изделий в ограждающей конструкции без дальнейшего оштукатуривания.

От ООО «НСК»

Начальник участка

Одинцов М.С.

От ПГУПС:

докторант кафедры
«Инженерная химия и
естествознание» к.т.н., доцент

Байдарашили М.М.

докторант кафедры
«Инженерная химия и
естествознание», к.т.н.

Сурков В.Н.

аспирант кафедры
«Инженерная химия и
естествознание»

Хаммади М.

Приложение 3

Академический научно-исследовательский
технический центр «Сократ»

Адрес: 190031, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д.9

Свидетельство об аттестации
№ СТ-0104 от 16 апреля 2010 г.



Утверждаю
Руководитель испытательной лаборатории

В.Е. Иванова
В.Е. Иванова

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 102
от 07.02.2013 г.

Наименование продукции - Песок для строительных работ по ГОСТ 8739-93
Дата отбора пробы - 07 февраля 2013 г.

Цель измерения - Определение зернового состава, содержания пылевидных и
глинистых частиц и глины в комках.

Наименование нормативного документа ГОСТ 8735-88, ГОСТ 8736-93
Место отбора пробы - АНИТЦ «Сократ».

Условия проведения испытаний:

1. Температура воздуха $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$
2. Влажность 65%
3. Атмосферное давление 760 мм рт. ст.

Средства измерений используемые при испытаниях

1. Весы ВНЦ-10, сертификат о калибровке №044883 от 22.04.2012 г.;
2. Шкаф сушильный по ГОСТ 13474-79, сертификат о калибровке № 044880 от 22.04.2012 г.;
3. Сита с сеткой №1,25 и 0,05; сертификат о калибровке № 044778 от 22.04.2012 г.
4. Набор сит с круглыми отверстиями, диаметром 5мм, 2,5мм, 1,25мм, 0,63мм, 0,315мм, 0,16мм; сертификат о калибровке № 044775 от 22.04.2012 г.
5. Стальная игла по ГОСТ 8030-80
6. Цилиндрическое ведро высотой ≥ 300 мм с сифоном
7. Противень

1. Зерновой состав песка

Наименование остатка	Остатки, % по массе, на ситах					Проход че- рез сито с сеткой №0,16, % по массе
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
частный, a_i	4,0	7,0	11,0	32,0	43,0	4,0
полный, A_i	3,0	11,0	22,0	54,0	97,0	-

2. Модуль крупности песка $M_{кр}=1,88$

3. Содержание зерен крупностью свыше 5 мм составляет - %
4. Содержание зерен крупностью менее 0,16 мм составляет 3,0%

5. Полный остаток на сите №0,63 составляет 22,0%

Результаты испытаний:

1. Содержание пылевидных и глинистых частиц – 0,5%
2. Содержание глины в комках – отсутствует.

Заключение: Песок по зерновому составу, а также по содержанию пылевидных и глинистых частиц, в т.ч. глины в комках соответствует требованиям ГОСТ 8736 п.4.4.1. и может быть рекомендован к использованию при производстве тяжелого бетона всех классов.

Старш.науч.сотр., к.т.н.



И.В. Степанова

Настоящий протокол касается только образцов, подвергнутых испытанию.

ЗАПРЕЩЕНО частичное или полное воспроизведение протокола без разрешения ИЛ.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г. по результатам испытаний

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г. по результатам испытаний

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Исполнительный протокол № 10/2017 от 22.04.2017 г.

Приложение 4

Сравнение образцов со спектром $\text{Ca}(\text{OH})_2$ **Card Information**

Names: Calcium Hydroxide
Portlandite, syn
Formula: $\text{Ca}(\text{OH})_2$
PDF Number: 87-673
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral MAP

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P-3m1 (no. 164)
a: 3.58900 **c:** 4.91100
Density (Dm): 2.240 **Density (Dx):** 2.245 **Z:** 1

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

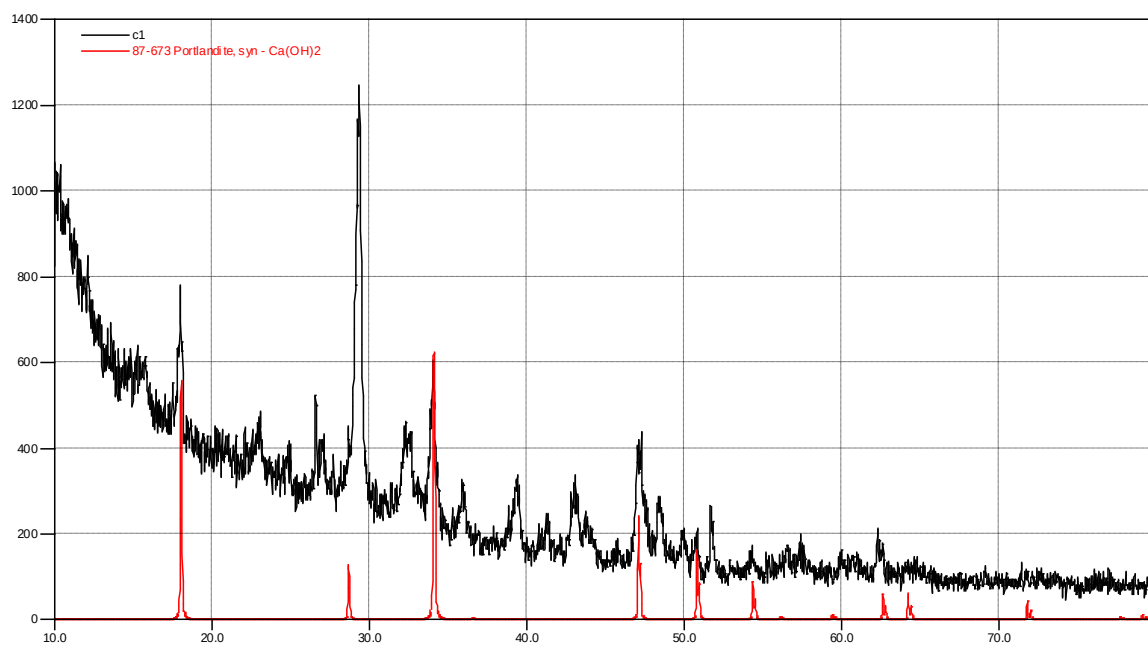
ICSD Number: 064950
Temperature factor: ATF
RM REM M PDF 4-733, also refinem. with 3rd order anharmonics, R
RM REM M For refinement with split H-positions cp. 73467.
TT Calc. density unusual but tolerable.
Preparation: Sample prepared by slow diffusion.

Literature References

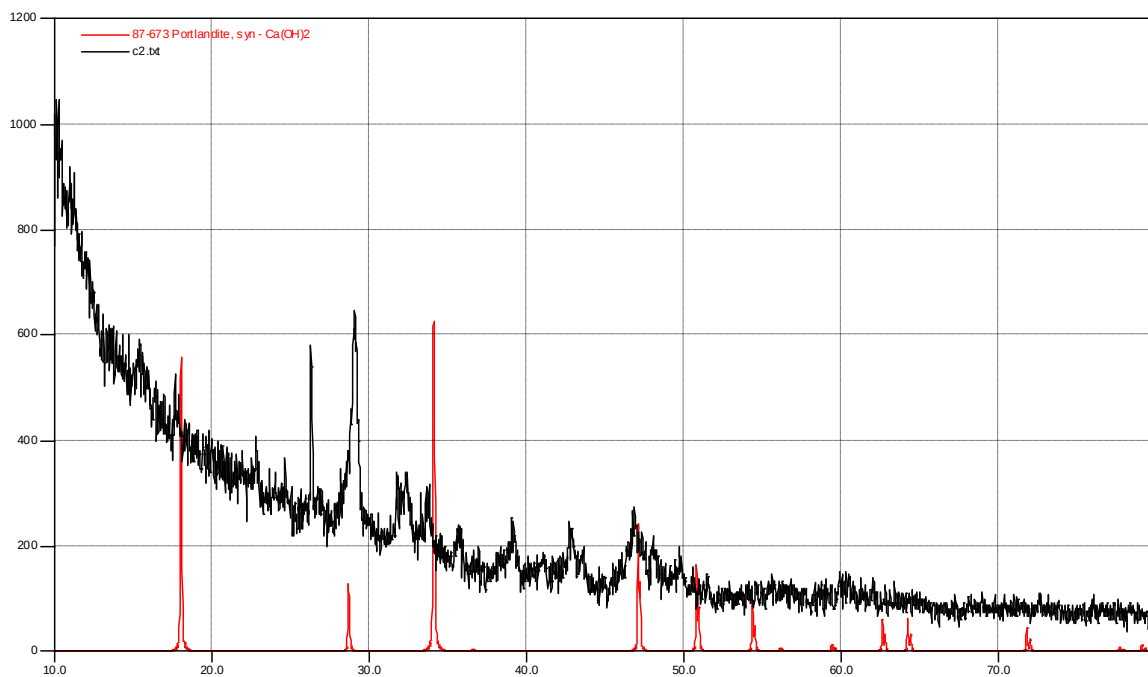
General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Desgranges, L., Grebille, D., Calvarin, G., Chevrier, G., Floquet, N., Niepce, J.-C. *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science* **49** 812 (1993)

Peak Data**PeakList**

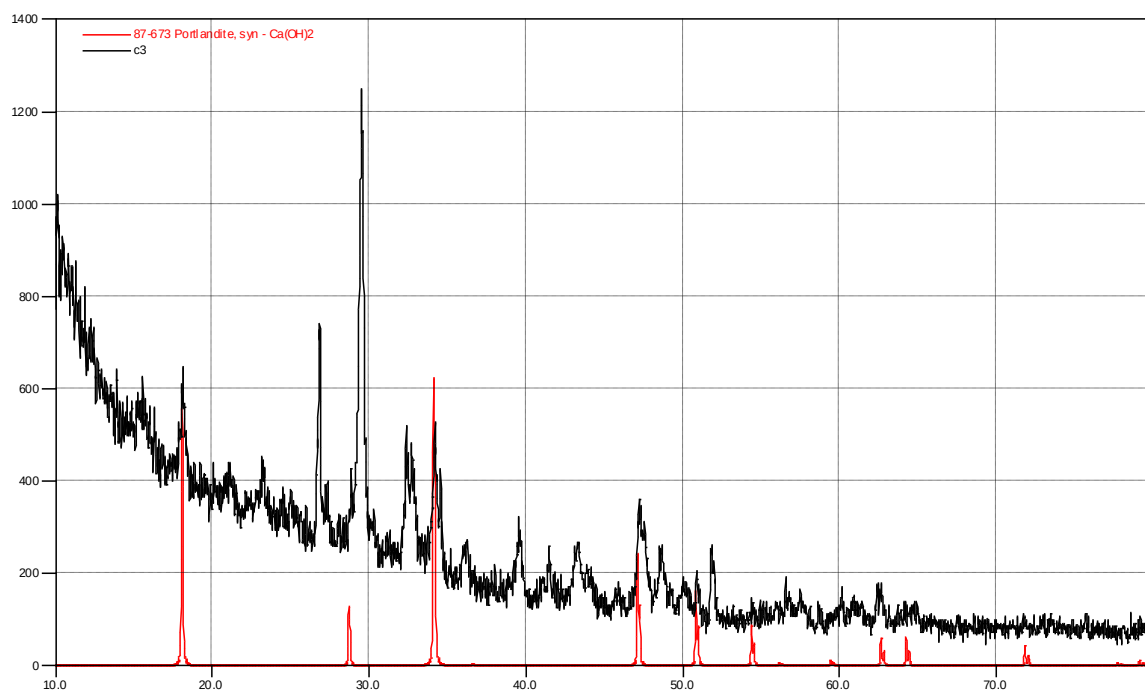
h	k	l	d	I
0	0	1	4.9110	732
1	0	0	3.1082	192
1	0	1	2.6263	999
0	0	2	2.4555	7
1	0	2	1.9268	401
1	1	0	1.7945	267
1	1	1	1.6855	150
0	0	3	1.6370	11
2	0	0	1.5541	22
0	2	1	1.4817	103
0	1	3	1.4484	104
0	2	2	1.3132	76
0	0	4	1.2277	12
1	1	3	1.2094	20
2	1	0	1.1748	16
2	1	1	1.1425	70
0	1	4	1.1425	70
2	0	3	1.1271	32



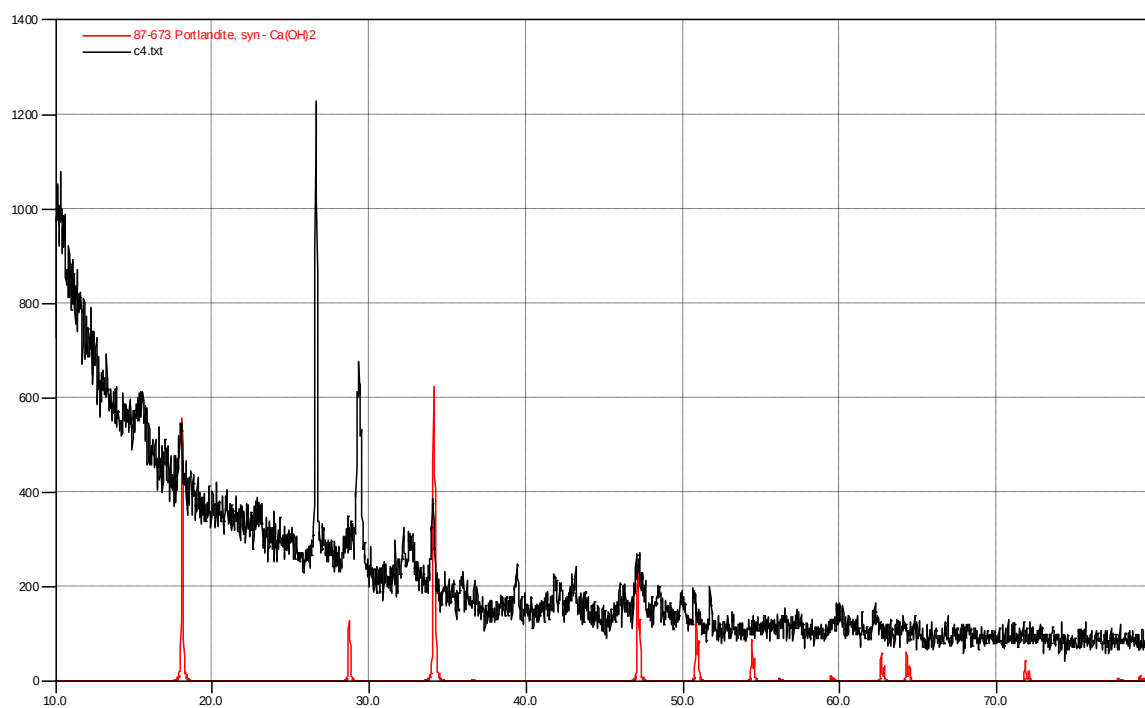
контрольный D400



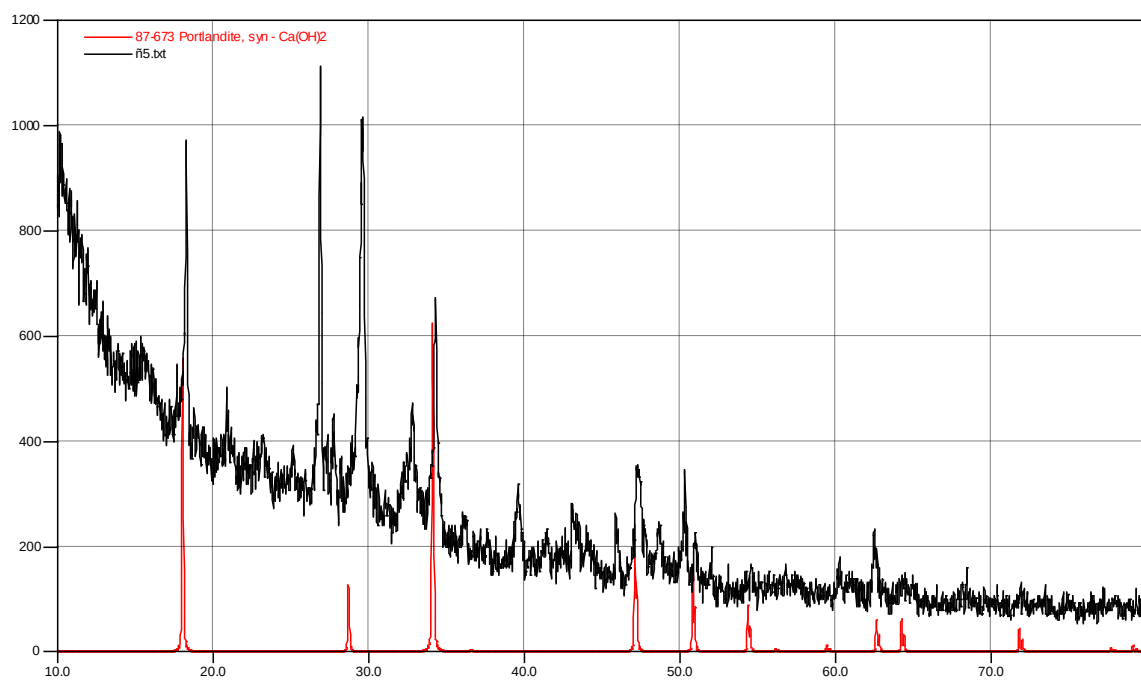
D400 с кремнеземом



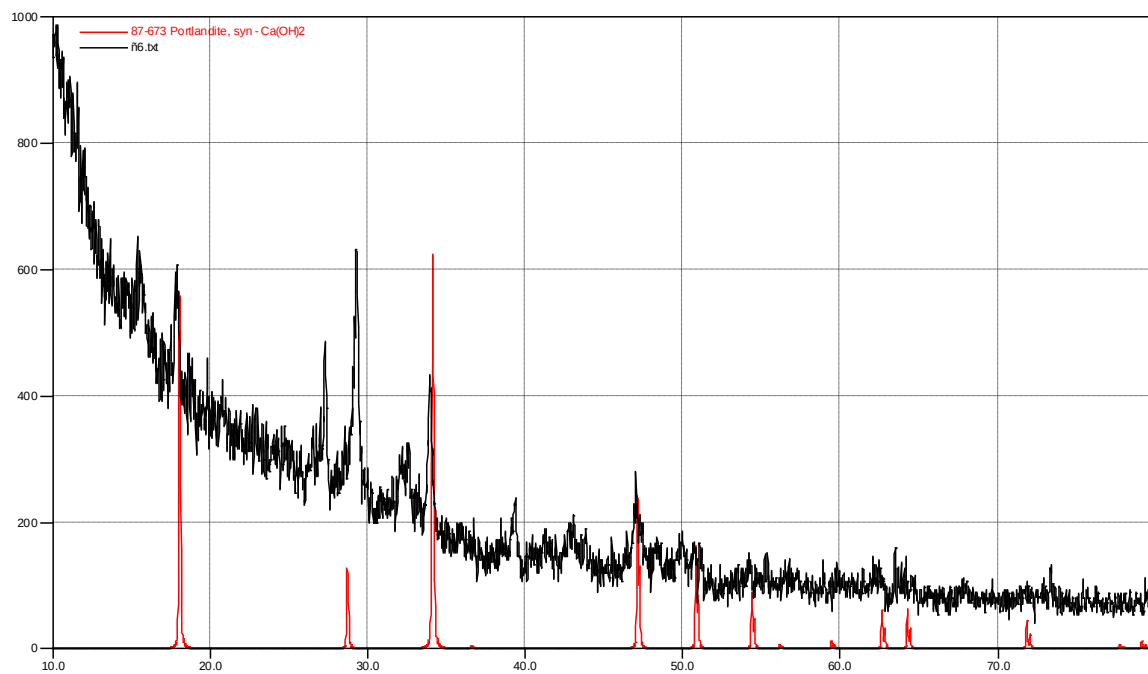
контрольный D500



D500 с кремнезолом



контрольный D600



D600 с кремнезолом

Приложение 5

Сравнение образцов со спектром Ca_3SiO_5

Names: Calcium Silicate Oxide
Formula: Ca_3SiO_5
PDF Number: 1-1024
Quality: unknown
Subfiles: inorganic

Cell and Symmetry Information

System: unknown

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

Deleted by: Delete: Berry Parcel of October 29, 1957.
Colour: Colorless
Optical: $A=1.718$, $Q=1.724$, $\text{Sign}=-$, $2V=15(15)$ degrees
General: Reference reports monoclinic.
Melting Point: 1900

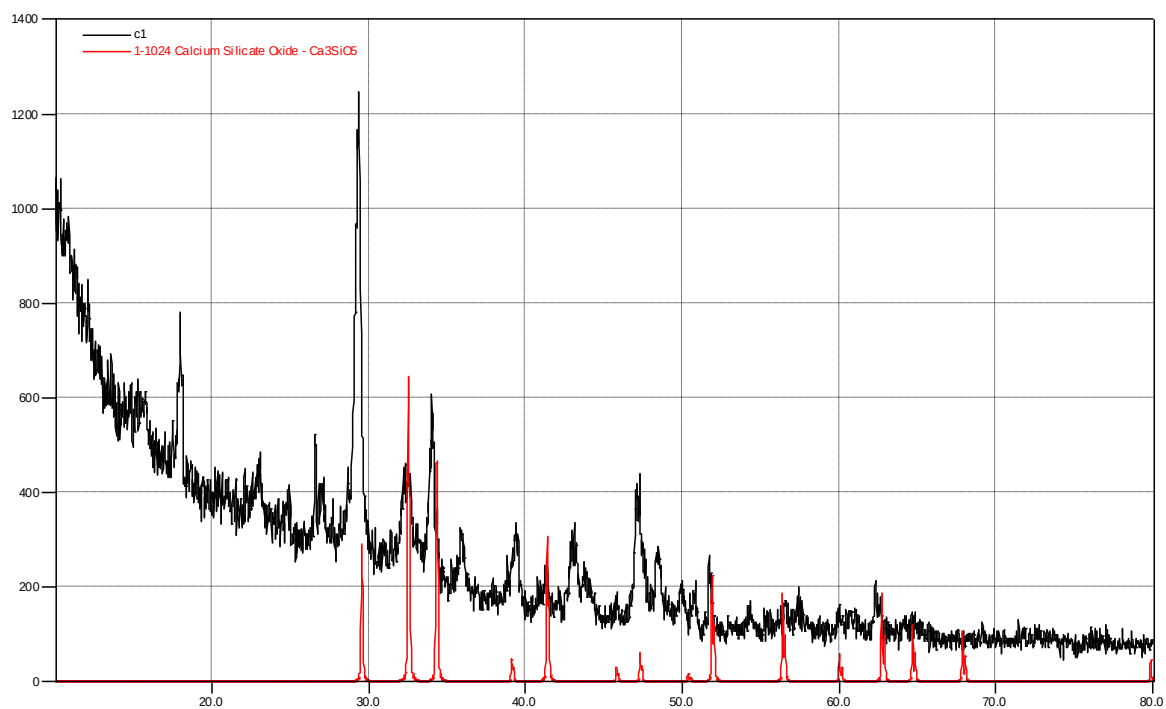
Literature References

General: Hanawalt. et al. *Anal. Chem.* **10** 475 (1938)

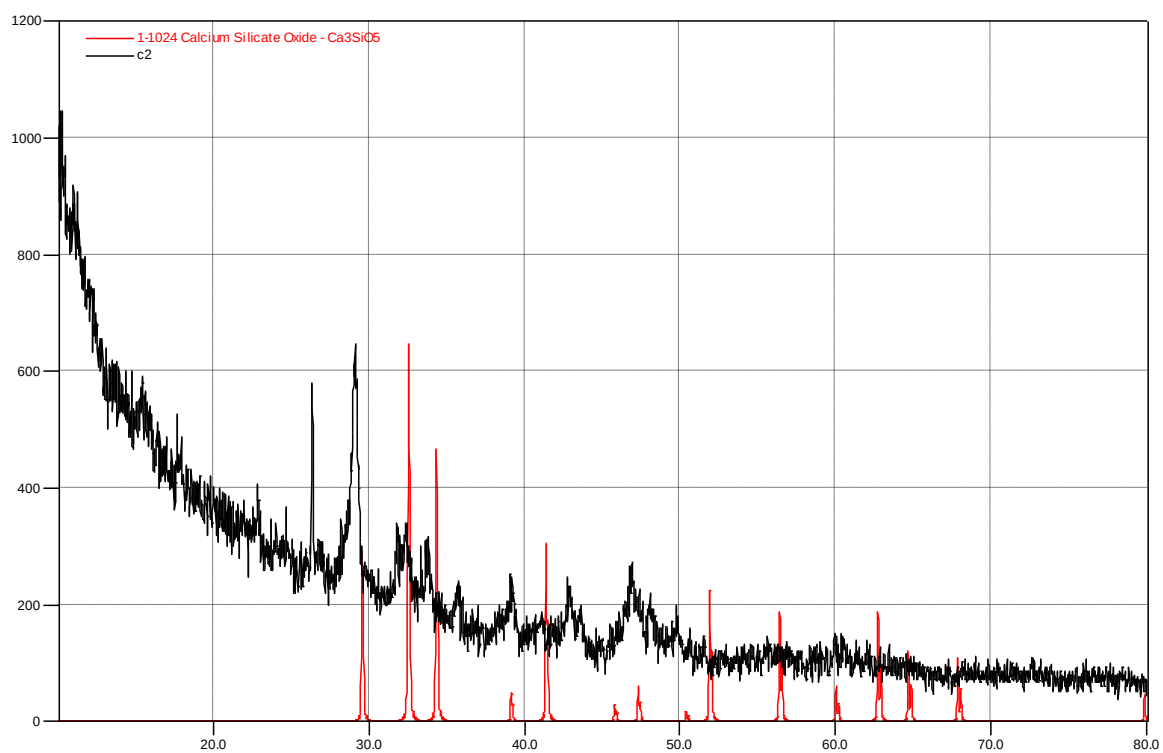
Peak Data

PeakList

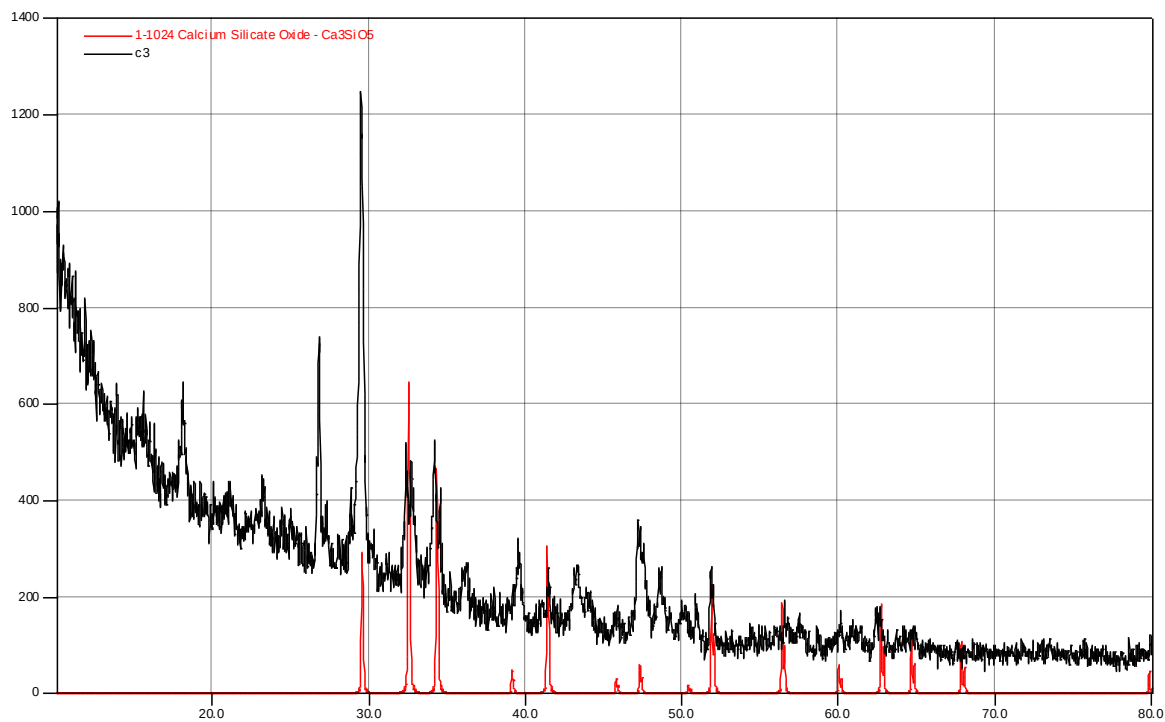
h	k	l	d	I
-	-	-	3.0200	44
-	-	-	2.7500	100
-	-	-	2.6100	75
-	-	-	2.3000	8
-	-	-	2.1800	50
-	-	-	1.9800	5
-	-	-	1.9200	10
-	-	-	1.8100	3
-	-	-	1.7600	38
-	-	-	1.6300	31
-	-	-	1.5400	10
-	-	-	1.4800	31
-	-	-	1.4400	20
-	-	-	1.3800	18
-	-	-	1.2000	8
-	-	-	1.1600	3
-	-	-	1.1300	3
-	-	-	1.0900	5



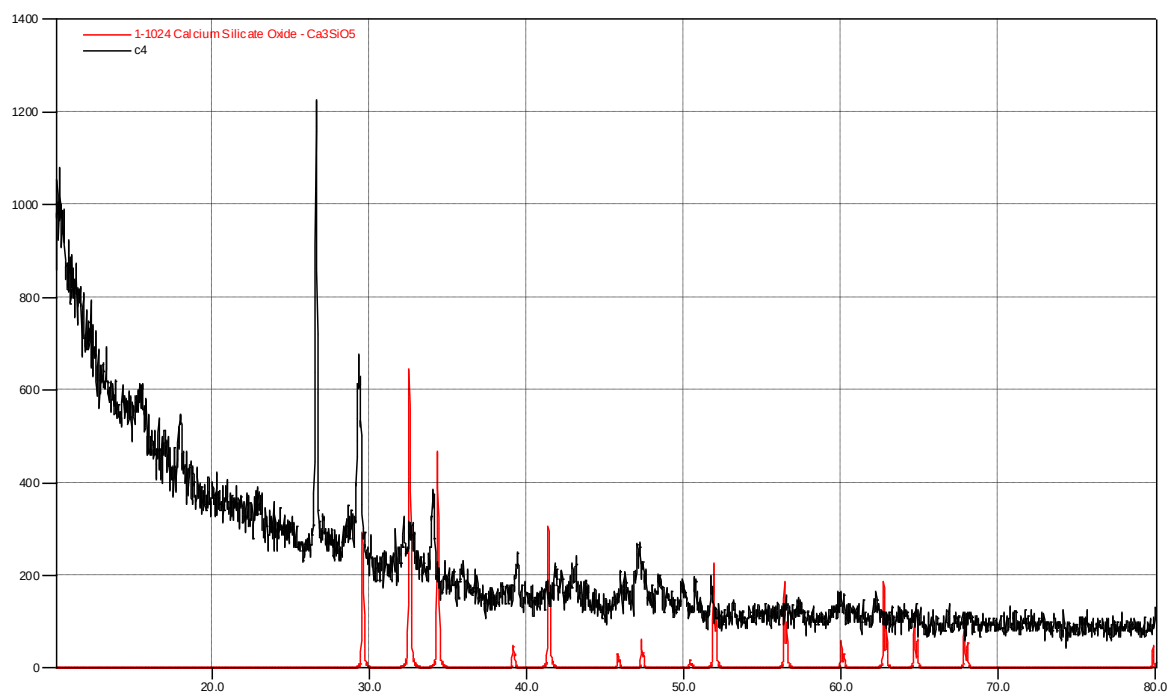
контрольный D400



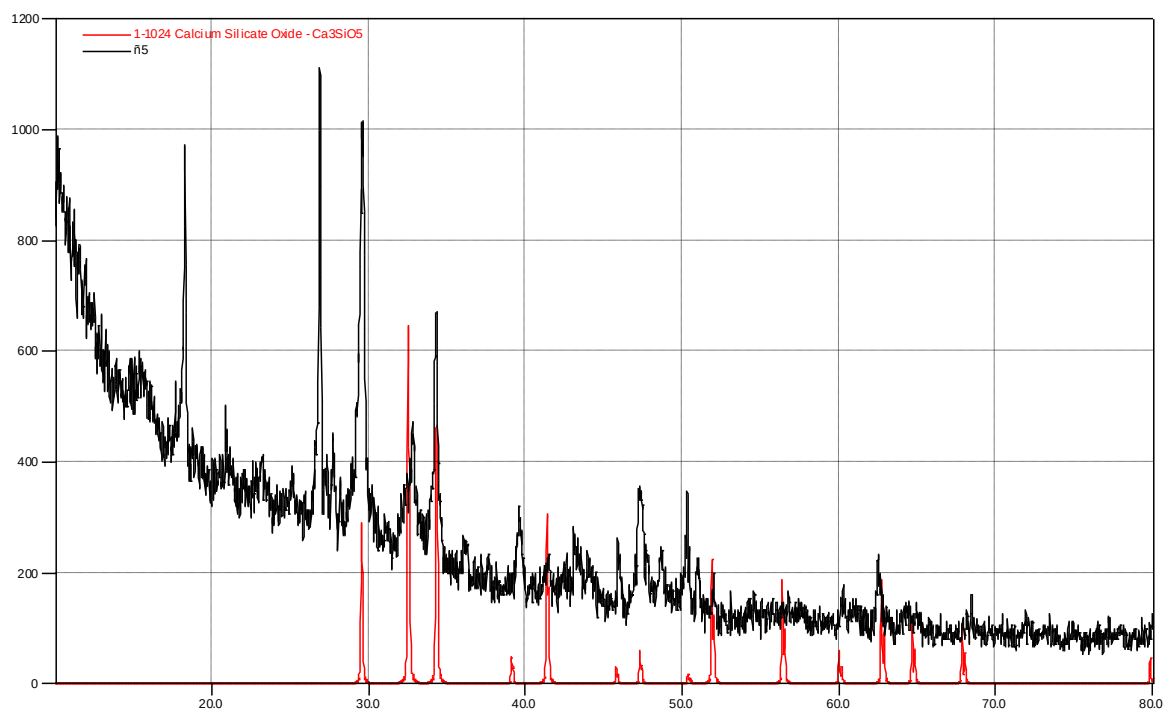
D400 с кремнезолом



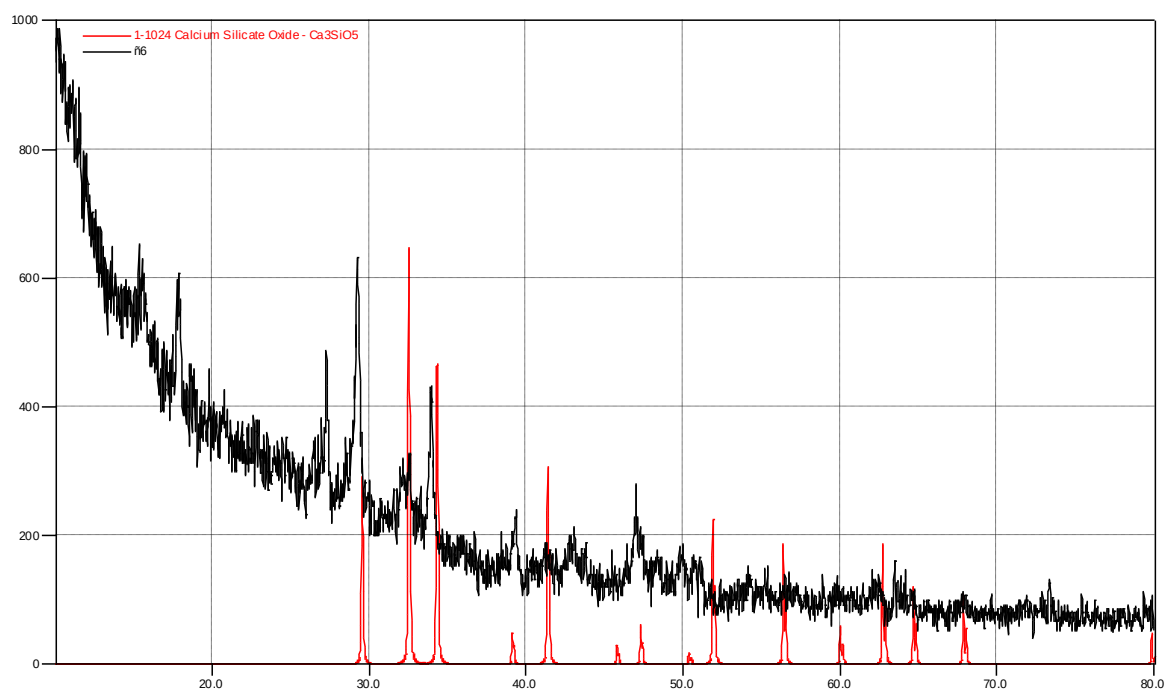
контрольный D500



D500 с кремнезолом



контрольный D600



D600 с кремнезолом

Приложение 6

Сравнение образцов со спектром CaCO_3

Names: Calcium Carbonate
 Calcite, syn
Formula: Ca C O_3
PDF Number: 72-1214
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral MAP PHR

Cell and Symmetry Information

System:	rhombohedral	Space Group:	R-3c (no.167)
a:	4.98900	c:	17.06200
Density (Dx):	2.711	Z:	6

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

ICSD Number: 016710
RM REM REF.
RM PICT.
TT No R value given.
TT At least one TF missing.
Temperature factor: ATF
Pattern: See PDF 5-586.
TT At least one TF implausible.
TT At least one SOF implausible.

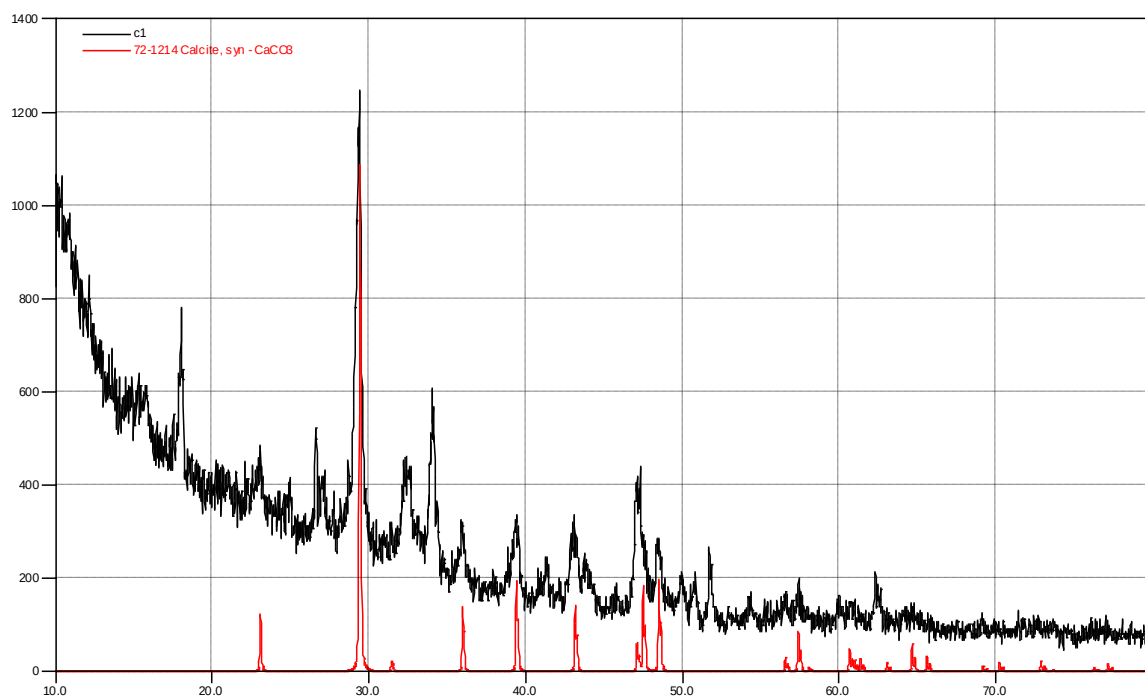
Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Sass, R.L., Vidale, R., Donohue, J. *Acta Crystallogr.* **10** 567 (1957)

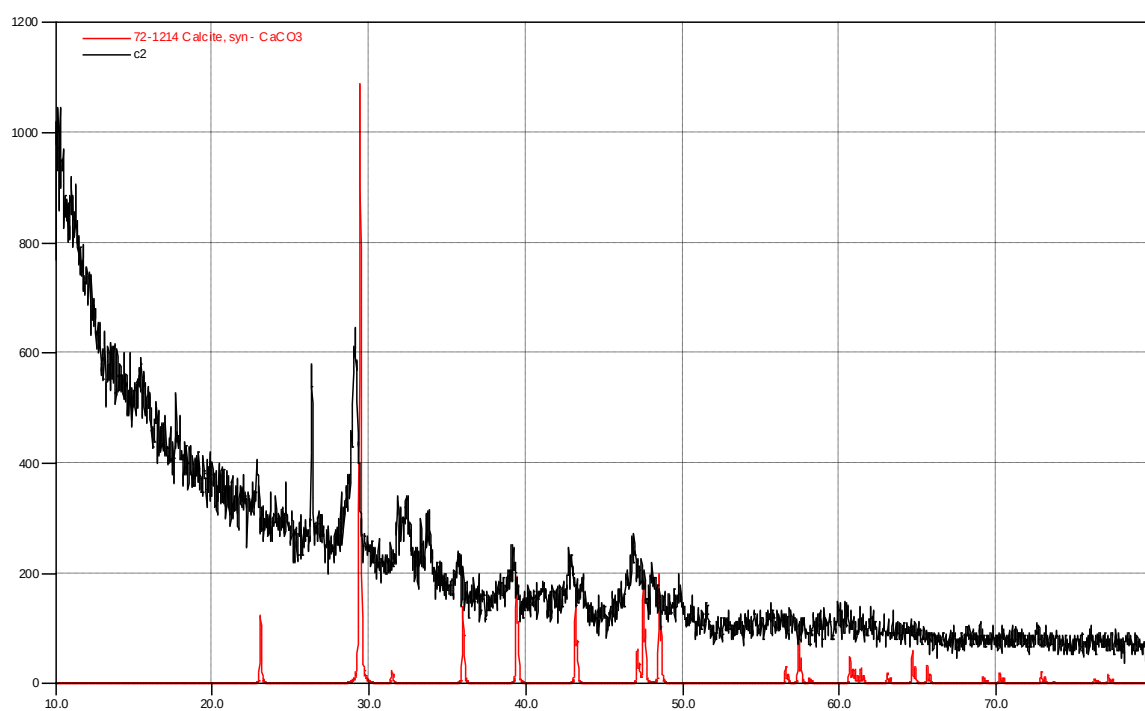
Peak Data

PeakList

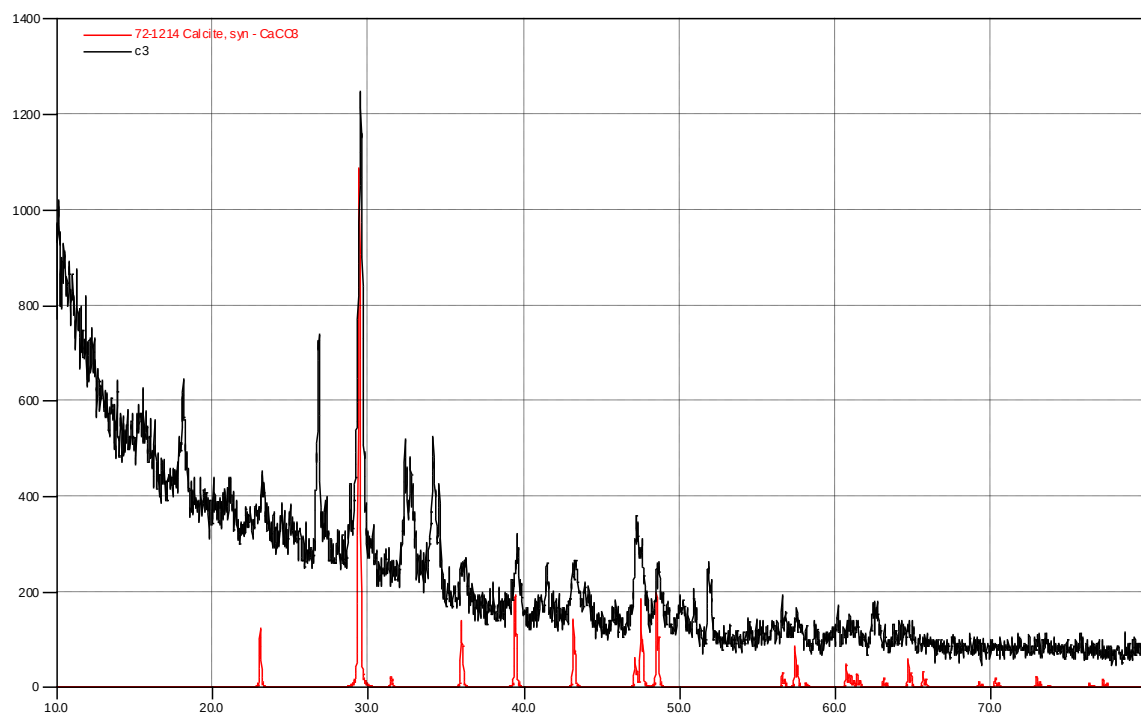
h	k	l	d	I
0	1	2	3.8544	105
1	0	4	3.0355	999
0	0	6	2.8437	21
1	1	0	2.4945	134
1	1	3	2.2844	190
2	0	2	2.0942	140
0	2	4	1.9272	61
0	1	8	1.9124	180
1	1	6	1.8752	196
2	1	1	1.6256	31
1	2	2	1.6039	86
1	0	10	1.5869	9
2	1	4	1.5251	49
2	0	8	1.5177	24
1	1	9	1.5094	28
1	2	5	1.4730	19
3	0	0	1.4402	60
0	0	12	1.4218	33
2	1	7	1.3567	12
0	2	10	1.3390	20
1	2	8	1.2966	23
0	3	6	1.2848	4
2	2	0	1.2472	9
1	1	12	1.2353	16
2	2	3	1.2183	1
1	3	1	1.1954	1
3	1	2	1.1867	5
2	1	10	1.1797	21
0	1	14	1.1730	3
1	3	4	1.1537	38
2	2	6	1.1422	19
3	1	5	1.1306	1
1	2	11	1.1246	4



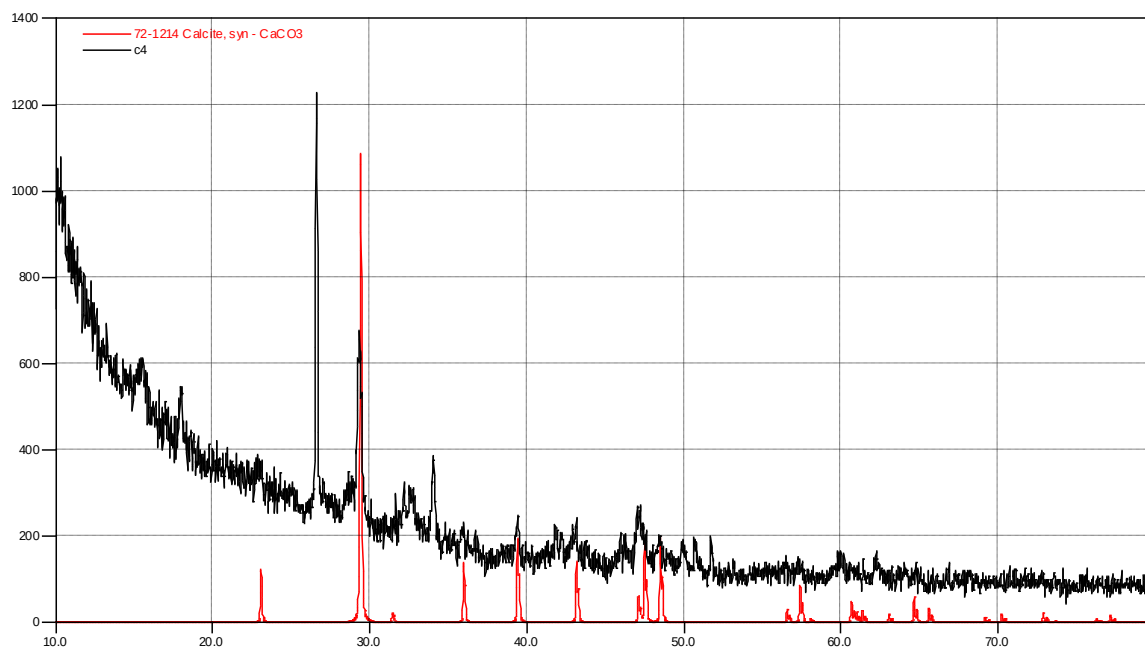
контрольный D400



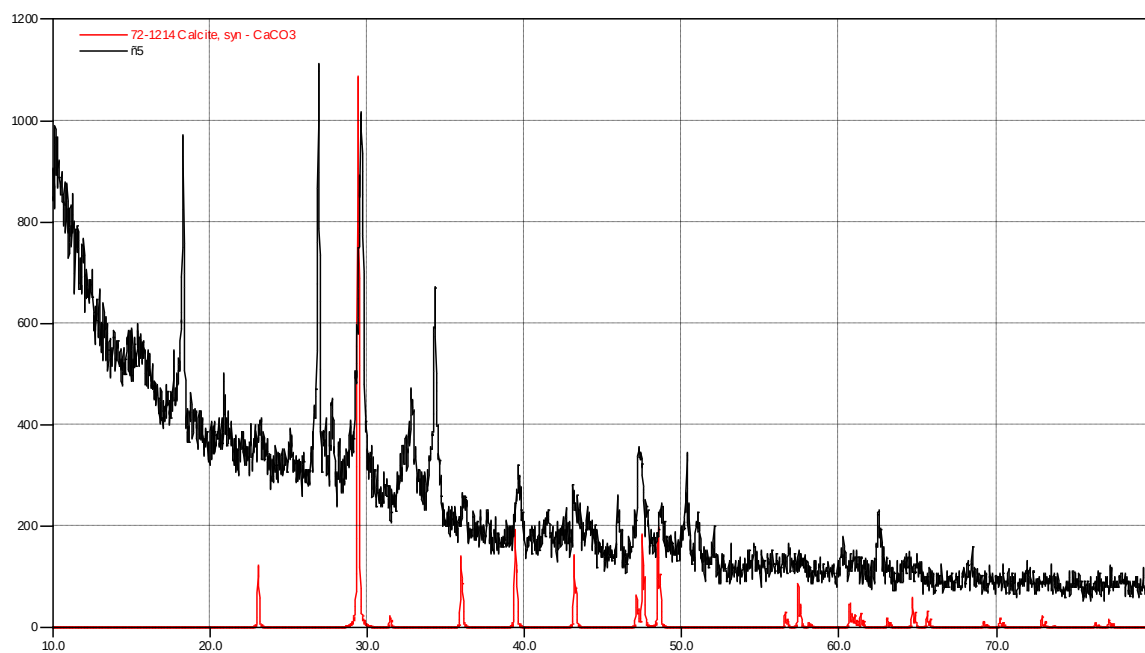
D400 с кремнезолом



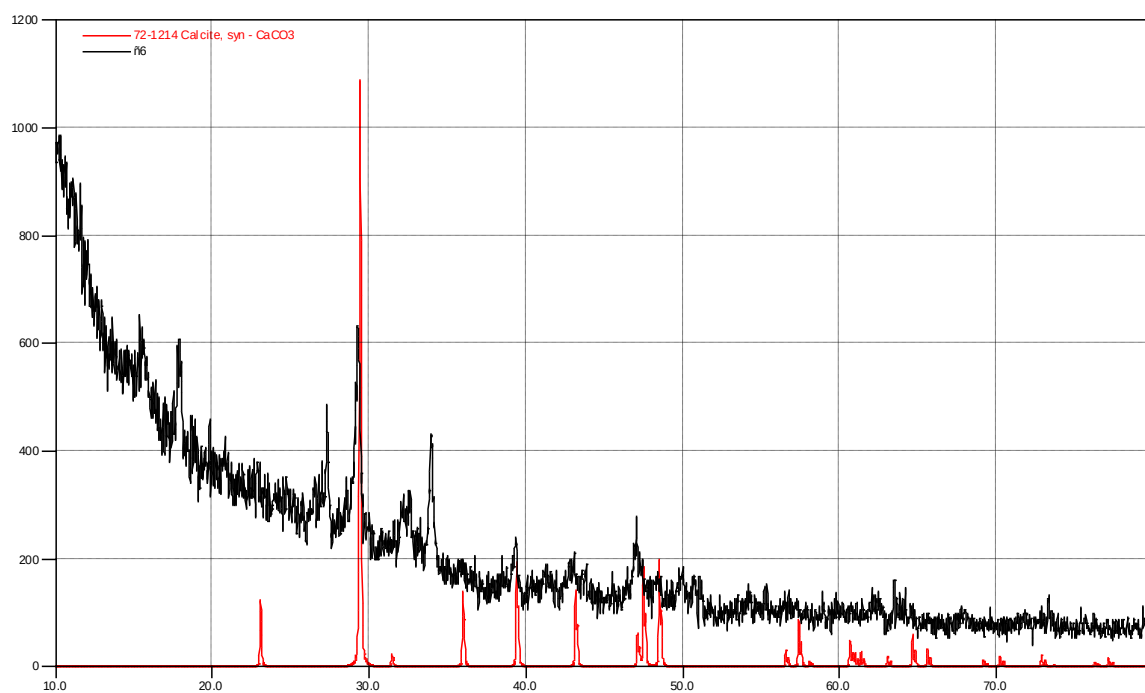
контрольный D500



D500 с кремнеземом



контрольный D600



D600 с кремнеземом

Приложение 7

Сравнение образцов со спектром SiO₂

Formula: Quartz
 Si O₂
PDF Number: 88-2302
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral alloy MAP

Cell and Symmetry Information

System:	hexagonal	Space Group:	P3221 (no. 154)
a:	4.91239	c:	5.40385
Density (Dx):	2.650	Z:	3

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

ICSD Number: 041414
RM REM M PDF 33-1161, for anisotropic refinement cp. 63532.
RM REM SNP.
Temperature factor: ITF

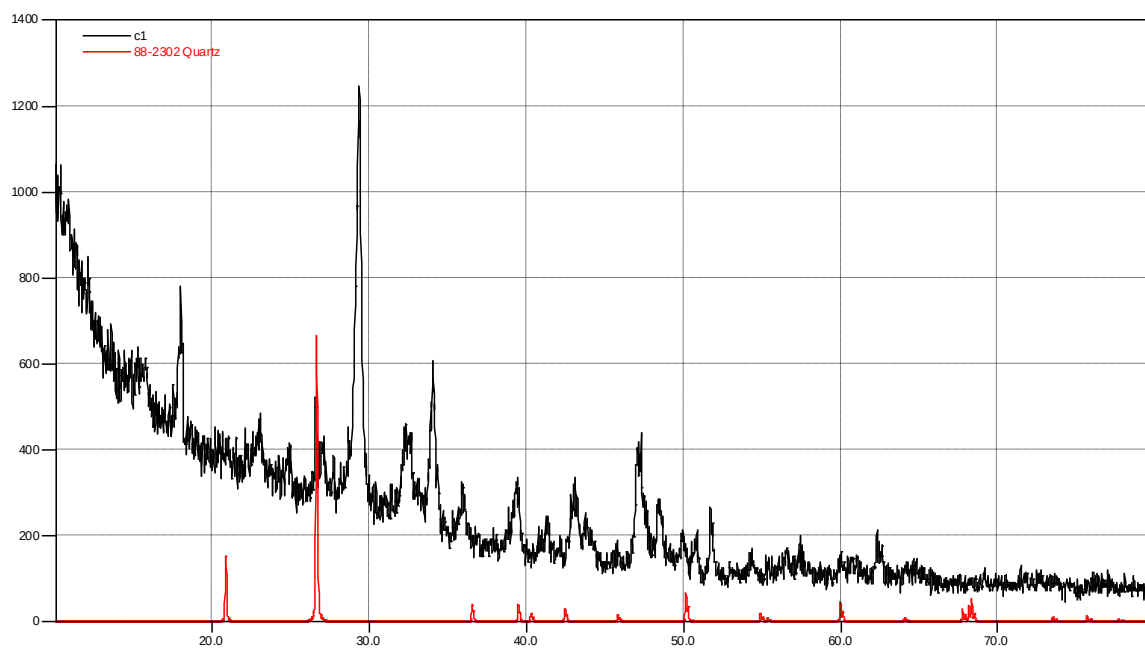
Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* ()
Structure: Will, G., Bellotto, M., Parrish, W., Hart, M. *J. Appl. Crystallogr.* **21** 182 (1988)

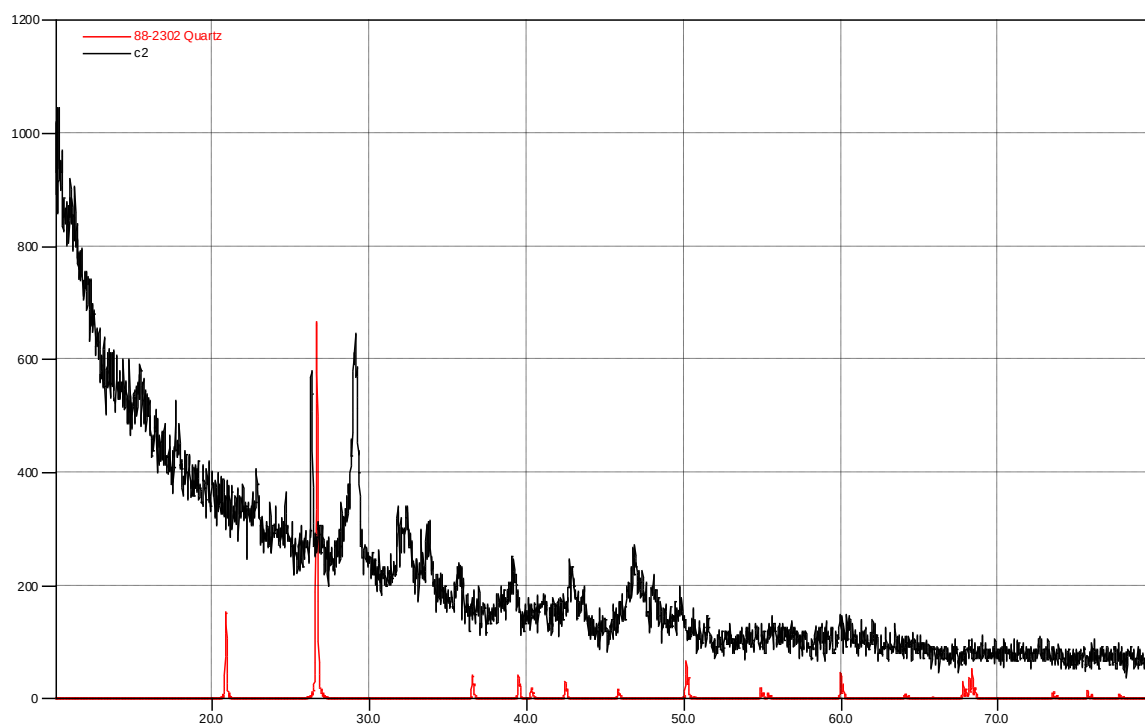
Peak Data

PeakList

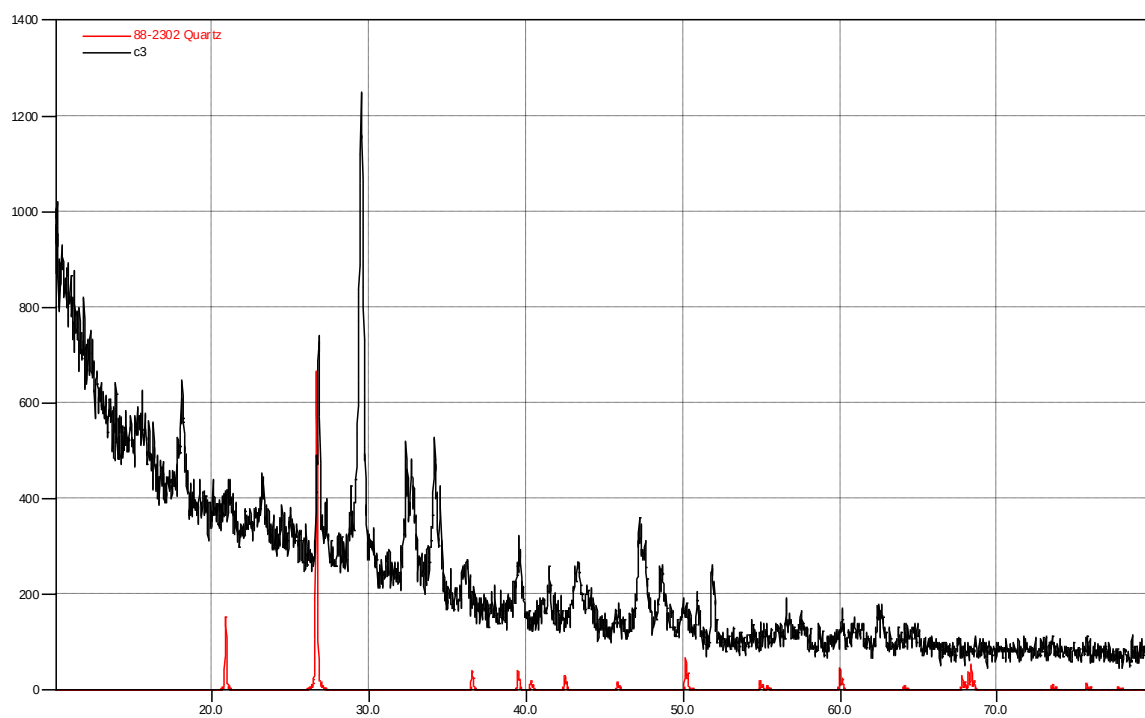
h	k	l	d	I
1	0	0	4.2543	213
0	1	1	3.3427	999
1	1	0	2.4562	66
1	0	2	2.2808	67
1	1	1	2.2360	30
2	0	0	2.1271	50
2	0	1	1.9793	27
1	1	2	1.8175	112
0	0	3	1.8013	4
0	2	2	1.6713	33
0	1	3	1.6587	15
2	1	0	1.6080	2
1	2	1	1.5412	79
1	1	3	1.4525	15
3	0	0	1.4181	4
1	2	2	1.3818	49
2	0	3	1.3746	60
0	3	1	1.3716	62
1	0	4	1.2876	19
3	0	2	1.2557	23
2	2	0	1.2281	12
2	1	3	1.1996	24
2	2	1	1.1976	14
1	1	4	1.1837	20
3	1	0	1.1799	25
1	3	1	1.1528	15
2	0	4	1.1404	2
2	2	2	1.1180	1
3	0	3	1.1142	2



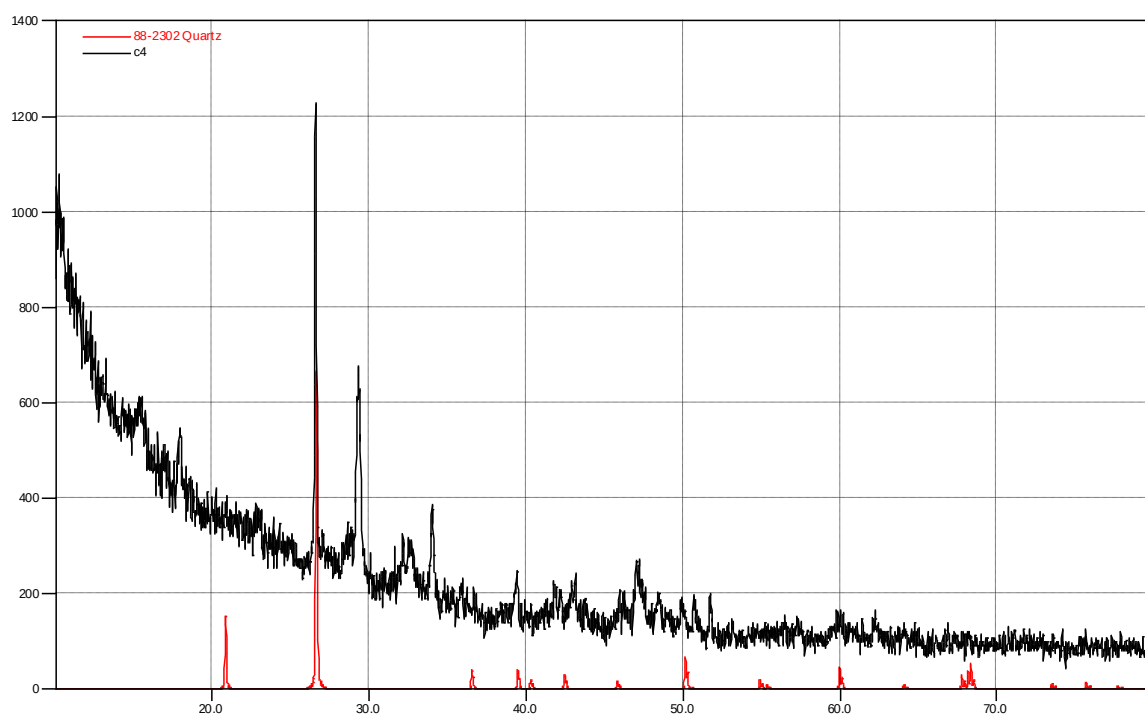
контрольный D400



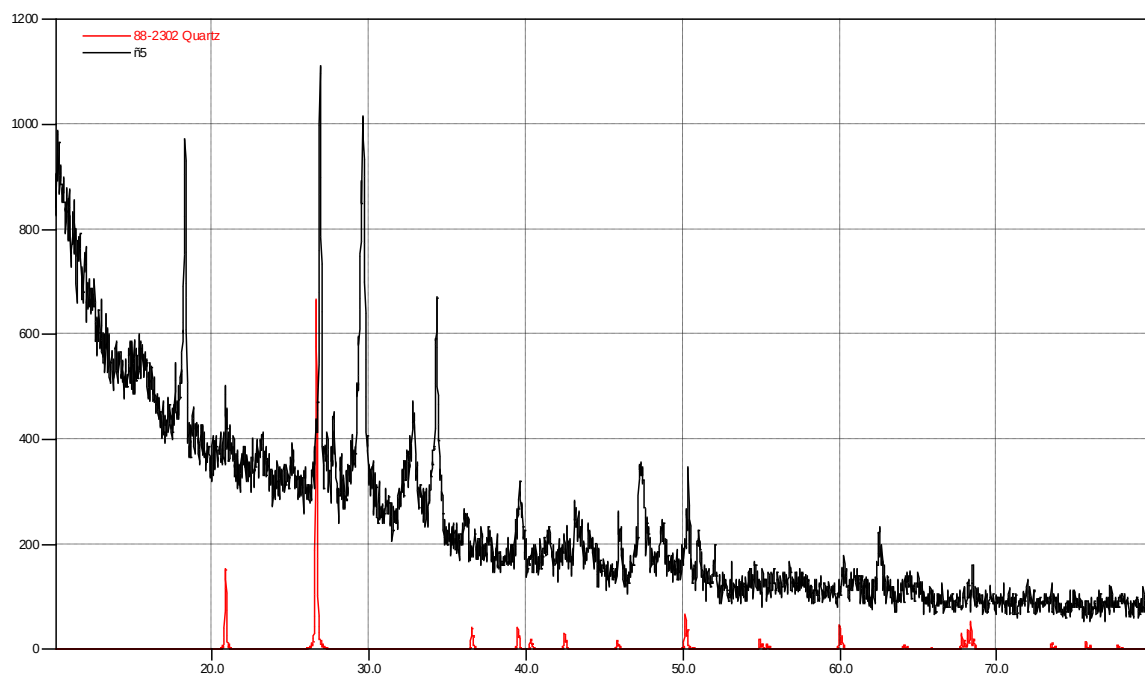
D400 с кремнезолом



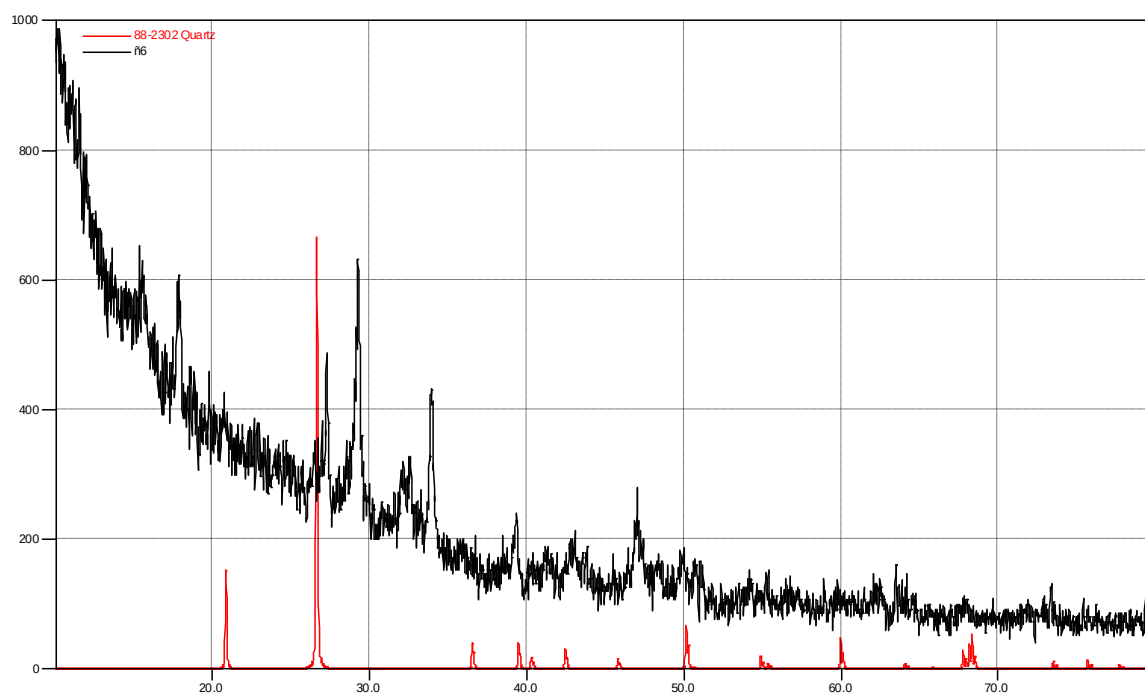
контрольный D500



D500 с кремнезолом



контрольный D600



D600 с кремнезолом

Приложение 8

Сравнение образцов со спектром $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Names: Calcium Silicate Hydrate
Tobermorite, 14A
Formula: $(\text{Ca O})_x \text{! Si O}_2 \text{! z H}_2 \text{O}$
PDF Number: 6-5
Quality: indexed
Subfiles: inorganic mineral

Cell and Symmetry Information

System: orthorhombic **Space Group:** (no. 0)
a: 11.24 **b:** 7.30 **c:** 28.0

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

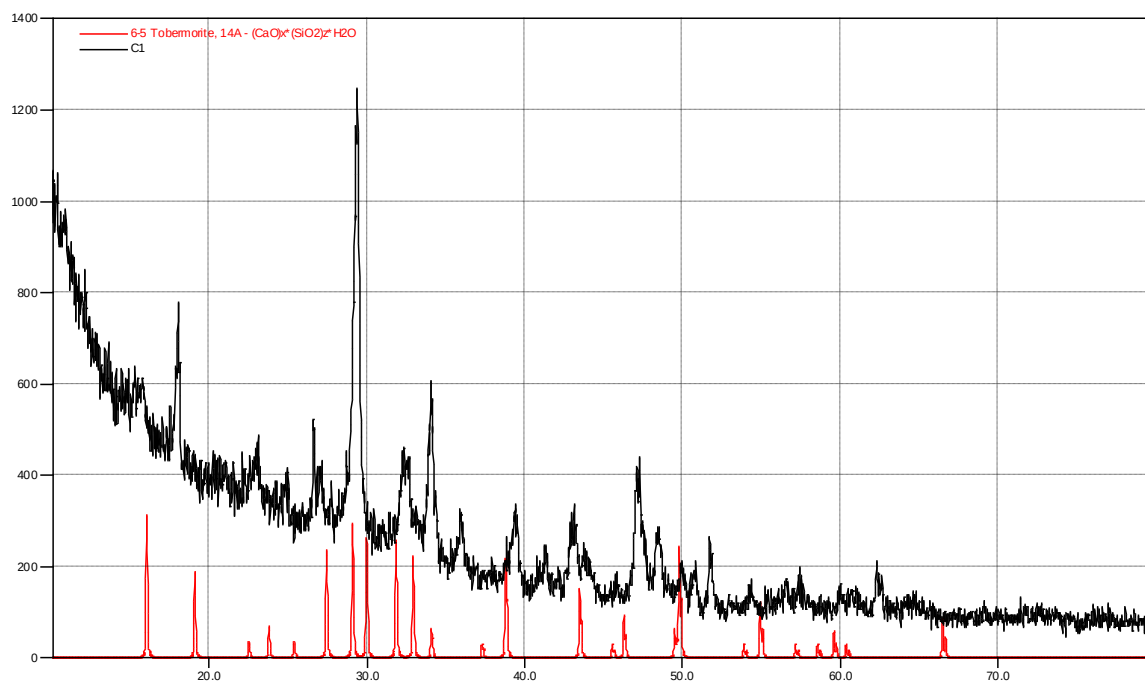
Deleted by: Deleted by 29-331.

Literature References

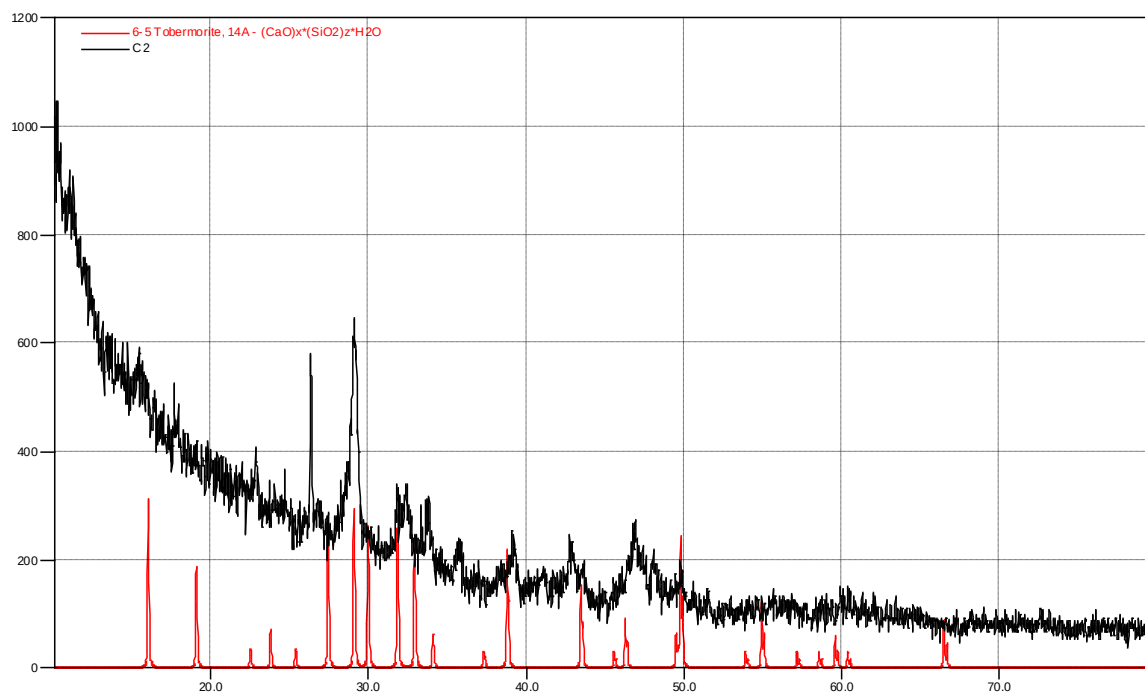
General: Taylor, H.F.W. *Private Communication* ()

Peak Data**PeakList**

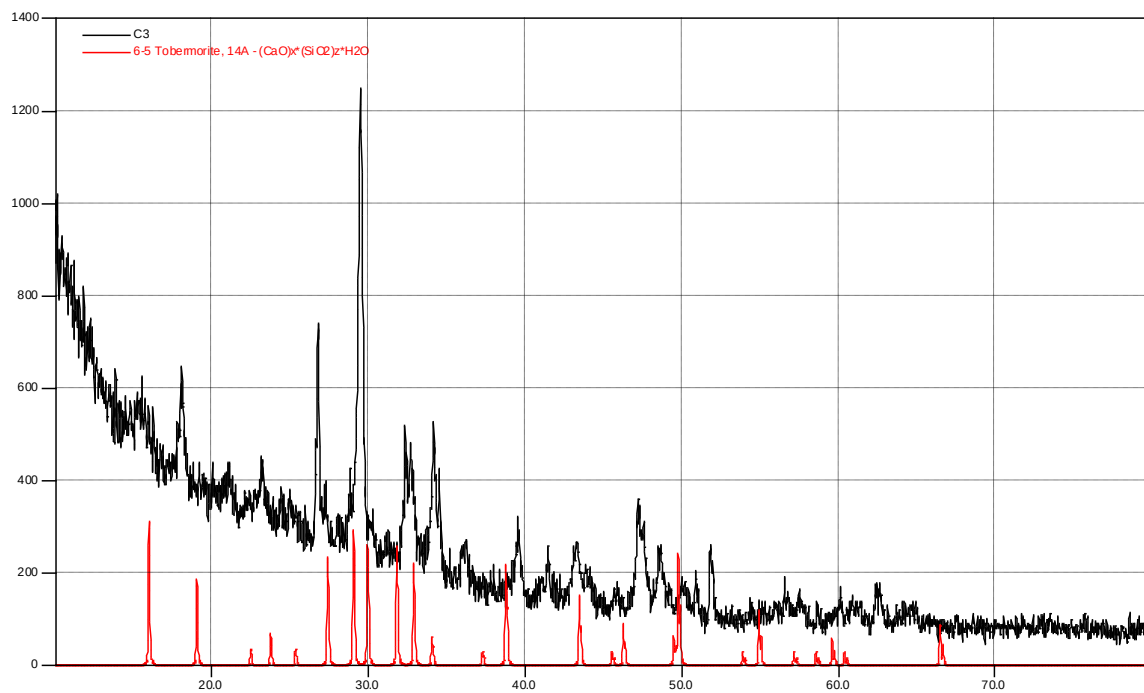
h	k	l	d	I
0	0	2	14.000	100
2	0	1	5.5300	80
0	0	6	4.6500	50
2	0	5	3.9500	10
3	0	0	3.7400	20
0	1	7	3.5100	10
1	2	3	3.2500	70
2	2	0	3.0700	90
2	1	7	2.9800	80
4	0	0	2.8100	80
2	0	9	2.7200	70
4	1	0	2.6300	20
4	0	6	2.4100	10
2	0	11	2.3200	70
0	3	7	2.0800	50
3	3	3	1.9900	10
5	0	7	1.9600	30
4	3	0	1.8400	20
1	2	13	1.8300	80
0	4	6	1.7000	10
3	0	15	1.6700	40
4	2	12	1.6100	10
3	4	5	1.5750	10
2	3	13	1.5500	20
1	3	14	1.5320	10
8	0	0	1.4050	30
-	-	-	1.1170	20
-	-	-	1.0740	20



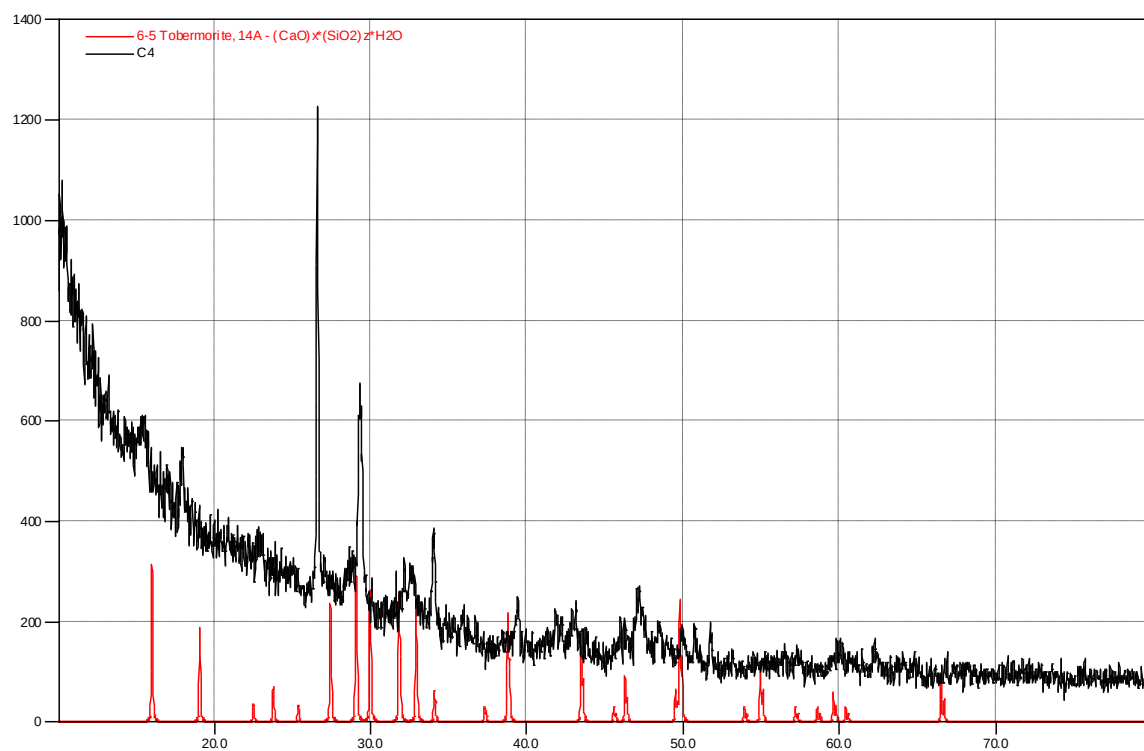
контрольный D400



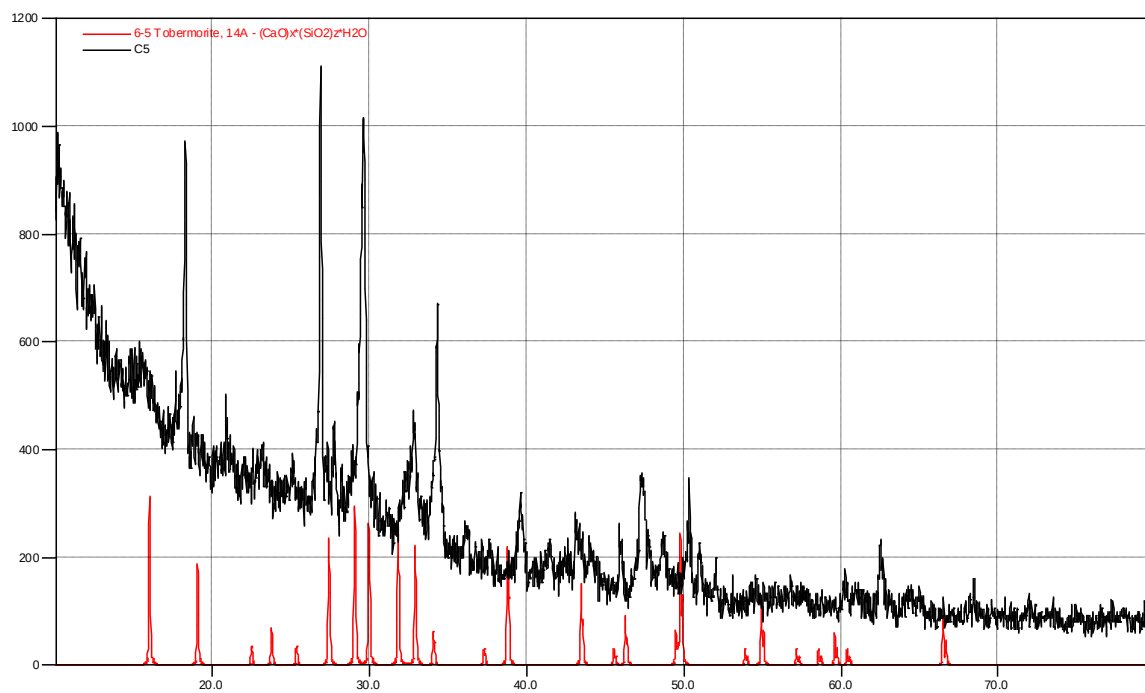
D400 с кремнезолом



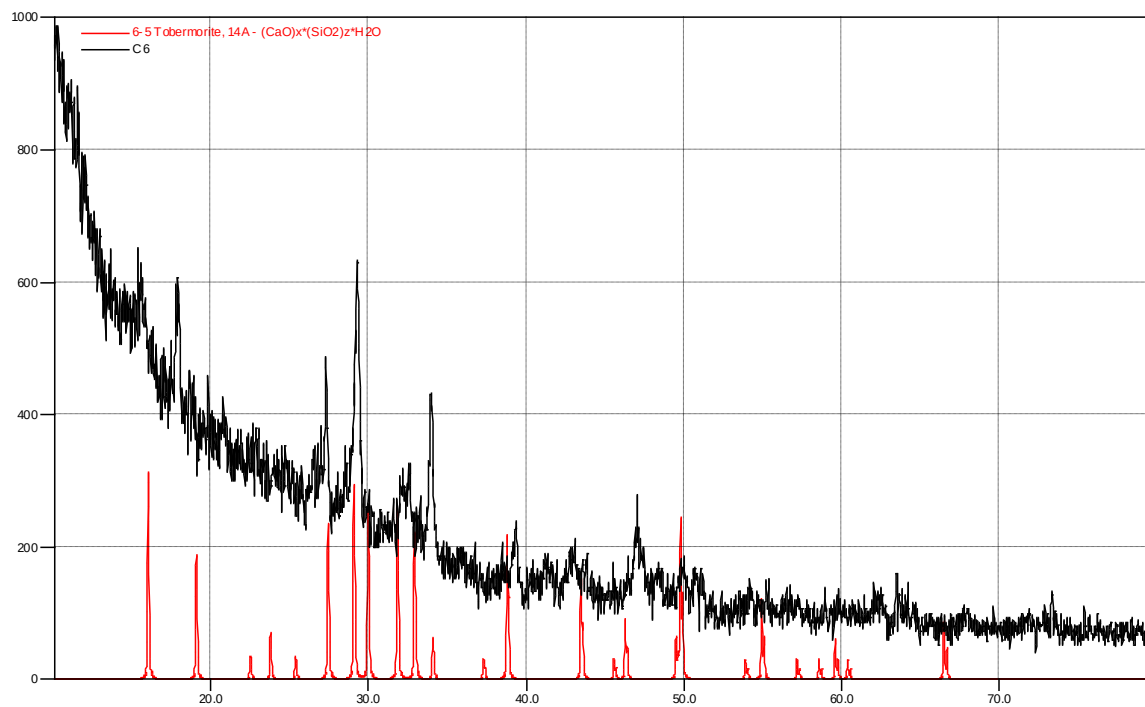
контрольный D500



D500 с кремнезолом



контрольный D600



D600 с кремнезолом