7. **ГОСТ Р ИСО 14837-1–2007.** Шум и вибрация, создаваемые движением рельсового транспорта. Введен с 01.10.2008. – Нижний Новгород : ОАО НИЦ КД, 2012. – 39 с.

8. **СП 98.13330.2012.** Свод правил. Трамвайные и троллейбусные линии. Актуализированная редакция СНиП 2.05.09.90. Введен с 01.01.2013. – М., 2012. – 78 с.

9. **ТУ 2539-001-03222089–2011.** Профили резиновые подошвенные под рельс трамвайных путей. Введены 29.03.2012. – СПб. : СПб ГУП «Горэлектротранс». – 13 с.

10. **ТУ 2539-002-03222089–2011.** Профили резиновые боковые для рельсов трамвайных путей. Введены 29.03.2012. – СПб. : СПб ГУП «Горэлектротранс». – 13 с.

11. **Расчет** верхнего строения трамвайного пути с установкой упругих элементов / Н. В. Романовская. – СПб. : Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2013. – Вып. 2. – С. 162–168.

УДК 532.685

Л. Б. Сватовская, А. М. Сычева, М. Хаммади, Т. И. Бойкова
Петербургский государственный университет путей сообщения

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ПОДСОСА НАНОРАСТВОРОВ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ГЕОЭКОЗАЩИТНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТРАНСПОРТА

Рассматриваются возможности повышения уровня свойств изделий на основе цемента методом капиллярного подсоса коллоидного раствора, содержащего кремнезоль. Показаны достигнутые результаты для пенобетонных изделий средних плотностей D400…D600. Рассмотрены представления об использовании наночастиц другой природы.

капиллярный подсос, прочность, теплопроводность, энтропия, энтальпия, наночастицы.

Введение

Основная идея работы состоит в использовании для повышения уровня свойств изделий на цементной основе такого самопроизвольного явления, как капиллярный подсос жидкости [1]. Полагалось, что жидкость может быть коллоидным раствором, содержащим кремнезоль или золь любой другой природы, частицы которого способны участвовать в химических процессах с составляющими затвердевшего камня, обеспечивая в итоге энергосбережение и повышение механофизических свойств; полагалось также, что капиллярный подсос может быть применен с последовательным использованием разных жидкостей (ступенчатый процесс), что обеспечивает определенные химические процессы.

Цементный камень является пористым телом, имеющим в соответствии с [2] определенное распределение пор по размерам (табл. 1), поэтому явления, связанные с капиллярным подсосом, могут быть использованы в технологии получения материалов на цементной матрице. В таком случае явления капиллярного подсоса как самопроизвольного процесса будут использоваться для развития геоэкозащитных строительных технологий повышения эксплуатационных свойств пенобетонов.

Геоэкозащитными эти технологии являются потому, что предполагается рост прочности без дополнительных материальных затрат

ТАБЛИЦА 1. Классификация пор [2]

Размер пор, нм	Наименование пор
< 0,6	Ультрамалые, малые межкристаллитные, небольшие внутренние
0,6–1,6	Микропоры, гель, сверхмалые, большие внутренние, межкристаллитные
1,6–100	Мезопоры, капиллярные каверны, поры между частицами геля
> 100	Макропоры

и энергии (отсюда – экономия природного топлива) и природных ресурсов (без повышения расхода цемента для роста прочности).

Такой подход осуществляется с учетом современного состояния вопросов строительной практики и защиты окружающей среды, которое диктует поиск новых энерго- и ресурсосберегающих решений, приводящих к сохранению чистоты (незагрязнения) окружающей среды с одновременным повышением качества материала или изделия. К числу таких же основополагающих законов относятся, безусловно, и термодинамические, которые позволяют «использовать» часть энергии химического процесса взаимодействия частиц нанораствора с составляющими цементного камня – именно эта энергия способна превращаться в полезную работу, отражающую величиной $-\Delta G^0_{298}$ прочность цементного камня, что является следствием закона сохранения энергии.

1 Постановка эксперимента

В соответствии с основной идеей предлагаемой работы о том, что если жидкость представляет собой коллоидный нанораствор, т. е. дисперсную систему с частицами фазы 1…100 нм, а твердое пористое тело, например строительные изделия из ячеистого бетона, имеет развитую пористую и капиллярную структуру, должна быть возможной пропитка изделий нанораствором методом капиллярного подсоса.

Поскольку коллоидный раствор кремниевой кислоты, как следует из работы [3], способен к взаимодействию с составляющими пенобетона, в результате такой пропитки возможны как физико-химические (адсорбция, слабые явления на границе фаз), так и химические (образование новых соединений, гидросиликатов кальция по реакции (1)) взаимодействия между пропитывающей жидкостью и стенками капилляров бетонного камня:

$$SiO_2 \cdot H_2O + Ca(OH)_2 = \\ = CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + H_2O. \quad (1)$$

Реакция (1) термодинамически выгодна, т. к. сопровождается отрицательным значением ΔG^0_{298}, соответствующим в первом приближении порядку значений –102 кДж, т. е. при пропитке нанорастворами пористых материалов методом капиллярного подсоса, например ячеистых бетонов, возможно повышение прочности, а также долговечности, непроницаемости, морозо- и углекислотостойкости. Основой такого предположения является учет двух самопроизвольных процессов: один – химико-термодинамический, сопровождающийся снижением уровня свободной энергии системы при реакции, к которой приводит другой процесс – самопроизвольный подъем нанораствора по капиллярам твердого пористого тела.

Полагалось также, что для пористых ячеистых бетонов, обладающих развитой системой капилляров переменного сечения, хаотически расположенных по всему объему, наибольшего проникновения нанораствора кремниевой кислоты в поровую структуру можно достичь за счет сил поверхностного натяжения (методом капиллярного подсоса) по сравнению с пропиткой под действием силы тяжести (самотеком, за счет впитывающей способности, без давления), при ко-

торой происходит вытеснение воздуха, что аналогично пропитке тупиковых капилляров, а это снижает глубину и скорость пропитки.

2 Эксперимент и результаты

Для эксперимента были приготовлены образцы-балочки размером 40×40×160 мм пенобетона нормального твердения средних плотностей D400…D600, которые помещались в ванну с коллоидным раствором кремниевой кислоты (нанораствором) боковой стороной, перпендикулярной заливке, и выдерживались в ней 24 часа. При этом пропитку производили в 3-и, 7-е, 14-е и 21-е сутки нормального твердения пенобетонных образцов. Также были пропитаны образцы в возрасте 28 суток нормального твердения, испытания которых проводили через неделю после начала пропитки.

На рисунках 1–3 приведены фотографии образцов, пропитанных нанораствором (плоскость фотографии параллельна слоям заливки бетона).

На рисунке 1 видно, как происходит насыщение пенобетонного образца средней плотности D500 нанораствором кремниевой кислоты; по истечении времени цвет пенобетонного образца, пропитанного нанораствором, становится таким же, как у контрольного (рис. 3).

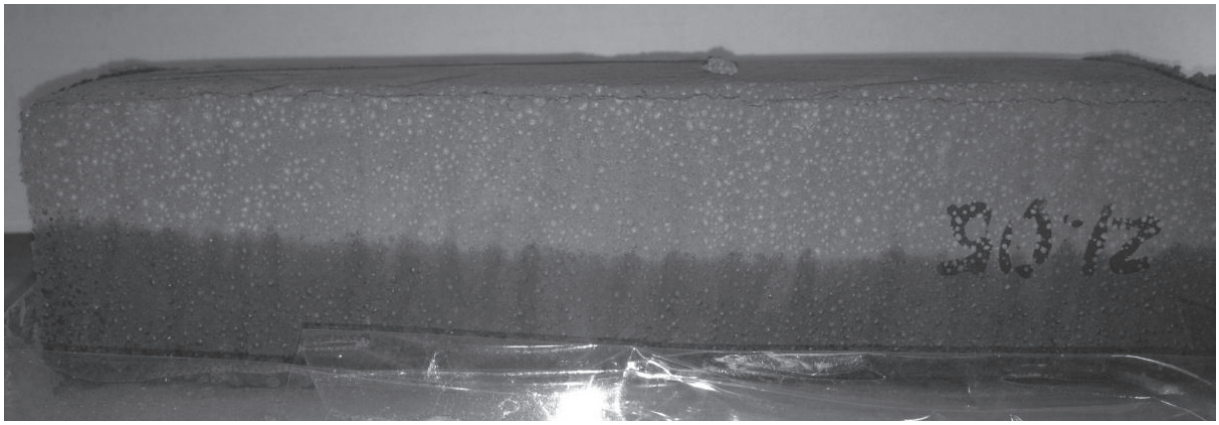

Рис. 1. Через 2 часа после начала пропитки

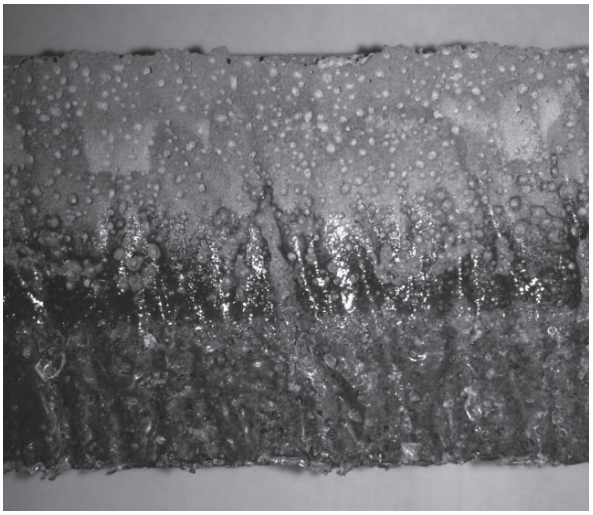

Рис. 2. Через сутки после начала пропитки

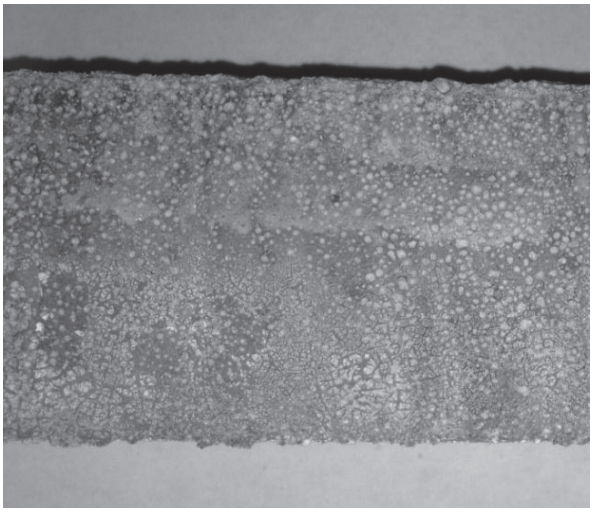

Рис. 3. Через неделю после начала пропитки

Были проведены физико-механические испытания пропитанных образцов пенобетона средних плотностей D400…D600. Испытания проводились в возрасте 28 суток нормального твердения, за исключением образцов, пропитанных в этом возрасте, испытания которых проводились в возрасте 35 суток нормального твердения. Результаты физико-механических испытаний пенобетонных образцов средних плотностей D400…D600 представлены в таблице 2.

Физико-механические испытания таких образцов показали увеличение прочности на 20…40 %, что, по всей видимости, связано с протеканием процесса (1).

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод: пропитка нанораствором кремниевой кислоты пенобетонных изделий методом капиллярного подсоса в любом возрасте эффективно увеличивает прочностные характеристики материала и может быть использована как для свежеприготовленных изделий, так и для готовых блоков, привезенных на стройплощадку, кроме того, проведенные исследования показали зависимость физико-механических характеристик от продолжительности пропитки. Геоэкозащитный аспект такого решения состоит в том, что не тратится энергия на пропаривание и автоклавирование, при этом следует ожидать снижения теплопроводности изделий.

3 Обсуждение результатов и выводы

Проведенный эксперимент свидетельствует о том, что возможно улучшение физико-механических характеристик материала при капиллярном подсосе нанораствора. Хотелось бы в качестве обсуждения предложить развитие такого направления путем прогнозирования свойств наносистем другой, не силикатной, природы, но химических аналогов элементов IV группы, принимая во внимание следующее.

Если основываться на энергетической природе веществ, то могут быть достаточно информативны стандартная энтальпия образования частицы наноразмера и ее стандартная энтропия. Такого рода информационные признаки обусловливают постановку вопроса об использовании наночастиц следующим образом: при равном интервале размера и удельной поверхности преимущество в использовании имеют фазы более сложного состава и, соответственно, имеющие более низкое (более отрицательное) значение величины ΔH^0_{298} и более высокое значение величины S^0_{298}.

ТАБЛИЦА 2. Физико-механические испытания образцов пенобетона D400…D600, пропитанных нанораствором методом капиллярного подсоса

Марка пенобетона по средней плотности	Обозначение и единицы измерения	Прочность контрольного образца в возрасте 28 суток нормального твердения	Прочность образцов, пропитанных нанораствором, в возрасте:				
			3 суток норм. тв.	7 суток норм. тв.	14 суток норм. тв.	21 сутки норм. тв.	28 суток норм. тв.
D400	$R_{изг}$, МПа/% $R_{сж}$, МПа/%	0,83/100 1,87/100	0,85/102 2,00/107	0,86/104 2,10/113	0,89/107 2,20/118	0,95/115 2,46/132	0,94/113 2,34/125
D500	$R_{изг}$, МПа/% $R_{сж}$, МПа/%	0,91/100 2,22/100	1,02/112 2,61/117	1,03/113 2,73/123	1,04/114 2,75/124	1,05/115 3,04/137	1,03/113 2,80/126
D600	$R_{изг}$, МПа/% $R_{сж}$, МПа/%	1,02/100 2,46/100	1,11/109 2,92/119	1,13/111 3,21/130	1,15/113 3,52/143	1,18/116 3,82/156	1,14/112 3,42/139

Рассмотрим в качестве примера такие свойства материалов, в которых имеются наноструктуры, как способность проводить тепло или трещиностойкость – свойства, важные для материалов строительства, или другое – адсорбировать загрязнения, например ионы тяжелых металлов (ИТМ), – свойство, важное для геоэкозащиты. В этой связи пример силикатного ряда для частицы наноразмера в порядке усложнения и падения величины $-\Delta H^0_{298}$ и роста величины S^0_{298} показан в таблице 3.

Вещество в виде кремнезоля опробовано, но следующие, более сложного состава (из табл. 3), должны иметь еще более сильное положительное влияние, в том числе на падение теплопроводности по фононному механизму передачи энергии, т. е. чем сложнее по составу наночастица, тем ниже ее способность проводить тепло, ниже теплопроводность фазы и всего материала с наноструктурой такого рода. С другой стороны, рассматривая повышение трещиностойкости материала с помощью введения наночастиц и наноструктур, можно полагать, что чем более «холодные» вводятся фазы (т. е. с максимально низким значением величины $-\Delta H^0_{298}$) и выше величина S^0_{298} , тем выше трещиностойкость материала в целом (при равном размере частицы) [4]–[7]. Или, если рассмотреть способность поверхности из частиц равного наноразмера сорбировать загрязнители, то окажется, что силикаты более сложного состава будут более интенсивны в сорбции ИТМ также благодаря более низкому уровню величины ΔH^0_{298}, что показано на исследовании ряда грубодисперсных силикатов [8].

Следует отметить (табл. 3), что в стандартных термодинамических условиях падение значения энтальпии и рост энтропии соответствуют падению теплопроводности, и изменение энтропии, как функции, отражающей рассеяние энергии, ближе, видимо, к смыслу фононного механизма передачи энергии твердого электронепроводящего твердого тела. Эта взаимосвязь особенно важна в условиях пониженных температур, поскольку при понижении температуры вплоть до абсолютного нуля энтропия стремится к нулю, что прогнозирует повышение теплопроводности твердых тел.

Кроме сказанного и в соответствии с теорией информационного синтеза В. Б. Алесковского [9] уровень информации выше в более сложных структурах и, по-видимому, более выражены свойства, которые обеспечивают эти структуры. Поэтому при выборе частиц наноразмера для улучшения каких-либо технических свойств целесообразно, по всей видимости, учитывать сложность химического состава и отражение природы вещества по энергетической составляющей.

Высказанное позволяет полагать, что при пропитке изделий методом капиллярного

ТАБЛИЦА 3. Классификация твердых тел по энергетической природе

Твердое тело, природа состава	λ, Вт/(м·°С)	Значение S^0_{298}, Дж/моль·К	Значение ΔH^0_{298}, кДж/моль	Прогноз влияния на теплозащитность материалов как твердой дисперсной добавки
Металлическое, Fe	47	6,49	0	Отрицательное
Стекло кварцевое, SiO_2	1,36	41,8	–910	Отрицательное
Твердые гидраты, $SiO_2 \cdot 2H_2O$, аморфное состояние	0,7	180	–1480	Положительное
$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5{,}5H_2O$	0,7–1,2	611	–10 685,3	Положительное
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$	Δ	919,6	–10 069,6	Положительное

Примечание. Предполагается пониженное значение Δ.

подсоса нанорастворами с гидросиликат-кальциевыми составляющими в виде наночастиц должен быть эффект упрочнения, с одной стороны, а также понижения теплопроводности, с другой; такой же эффект можно получить, используя химические аналоги кремния в соответствующих условиях. Кроме того, кажется оправданной возможность использования многокомпонентного нанокомплекса (ступенчатый процесс), состоящего из электролита как одного из растворов и нанораствора другого; в качестве электролита могут быть ионы Ca (II), Mg (II) или ионы цветных металлов – Co (II), Ni (II), Cu (II) и других; другим компонентом служит золь $SiO_2 \cdot nH_2O$.

При многокомпонентном капиллярном подсосе обеспечиваются реакции образования гидросиликатов кальция и цветных металлов в порах и капиллярах, при этом следует, помимо роста прочности, ожидать окрашивания изделий со стороны подсоса в другие цвета, свойственные гидросиликатам и гидроксидам цветных (3d) металлов, также следует учитывать, что 3d-металлы (цветные) в щелочной среде цементного камня будут надежно связываться, поскольку гидроксиды цветных металлов имеют низкие значения ПР ($10^{-12}\ldots10^{-33}$).

Заключение

1. Предложен метод капиллярного подсоса нанорастворов в виде золя кремниевой кислоты для повышения уровня механо- и теплофизических свойств пористых материалов.

2. На примере пенобетонов разных средних плотностей показано повышение прочностных свойств образцов изделий.

3. Высказываются предположения об использовании нанорастворов с применением рассматриваемого метода.

Библиографический список

1. **Основы** коллоидной химии / Б. Д. Сумм. – М. : Академия, 2007. – 278 с.

2. **Физическая** химия вяжущих материалов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашев. – М. : Высшая школа, 1989. – С. 343.

3. **Повышение** энергосберегающих свойств материалов для строительства с использованием добавок с наноструктурными элементами / А. М. Сычева [и др.] // Естественные и технические науки. – 2012. – № 6. – С. 250–252.

4. **Некоторые** информационные признаки для классификации частиц наноразмера / Л. Б. Сватовская // Естественные и технические науки. – 2012. – № 6. – С. 247–249.

5. **Пат. 2395478** Российская Федерация, МПКС04В38/10. Автоклавный золопенобетон / Л. Б. Сватовская, А. М. Сычева, М. В. Шершнева, В. Н. Сурков ; заявитель и патентообладатель Петербургский государственный университет путей сообщения. – 2009116967/03, заявл. 04.05.2009 ; опубл. 27.07.2010.

6. **Пат. 2394796** Российская Федерация, МПК С 04 В 38/10. Смесь для автоклавного пенобетона / Л. Б. Сватовская, А. М. Сычева, И. П. Филатов, Т. И. Бойкова ; заявитель и патентообладатель Петербургский государственный университет путей сообщения. – № 2009116991/03, заявл. 04.05.2009 ; опубл. 20.07.2010.

7. **Фундаментальные основы** свойств композиций на неорганических вяжущих / Л. Б. Сватовская. – СПб. : ПГУПС, 2006. – 60 с.

8. **Инженерно-химические** основы прогнозирования геозащитных свойств твердых тел и новых технологий обезвреживания / Л. Б. Сватовская, М. В. Шершнева, А. М. Сычева, Е. И. Макарова, М. С. Абу-Хасан. – СПб. : ПГУПС, 2010. – 80 с.

9. **Химико-информационный** синтез. Начатки теории. Методы / В. Б. Алесковский. – СПб. : СПбГУ, 1998. – 80 с.