

На правах рукописи

Киселев Денис Георгиевич



**НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЕРНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА
ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНОГО И
СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Автореферат на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский государственный строительный университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Королев Евгений Валерьевич

Официальные оппоненты:

Хозин Вадим Григорьевич

доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», заведующий кафедрой «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций»

Нелюбова Виктория Викторовна

кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
доцент кафедры «Материаловедение и технологии материалов»

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет» (г. Воронеж)

Защита состоится 19 декабря 2014 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.184.01, созданного на базе ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», по адресу: 440028, г.Пенза, ул. Г.Титова, 28, 1 корпус, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на сайте <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/41-kiselev-denis-georgievich>.

Автореферат разослан 20 октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бакушев
Сергей Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Разработка способов повышения стойкости строительных материалов к эксплуатационным воздействиям как физической, так и химической природы продолжает оставаться актуальной задачей. Проведенные многочисленные исследования позволили выявить основные механизмы влияния индивидуальных эксплуатационных факторов, разработать методики оценки и прогнозирования влияния факторов, воздействие которых в основном связано с массо- или теплопереносом среды, а также разработать достаточно эффективные способы повышения стойкости материалов к таким эксплуатационным воздействиям. Кроме того, в ряде работ предложены методики прогнозирования комплексного влияния различных эксплуатационных факторов на свойства композитных материалов.

Технологии серных строительных материалов, изучением закономерностей структурообразования, исследованием свойств и разработкой рецептур и режимов изготовления которых занимались зарубежные и отечественные ученые, в настоящее время получили дополнительный импульс развития после заседания президиума Совета при Президенте России по модернизации экономики и инновационному развитию (<http://archive.government.ru/docs/24311/>). Сера в расплавленном состоянии является химически активным веществом, вступающим во взаимодействие со многими веществами с образованием, как правило, водорастворимых соединений. Это значительно снижает долговечность серных строительных материалов (особенно указанное проявляется при использовании кремнеземсодержащих соединений). В работе И.Ю. Евстифеевой предложен способ повышения эксплуатационной стойкости серных строительных материалов на основе кремнеземсодержащих соединений, а именно, аппретирование их поверхности растворами каучука в керосине. В указанном исследовании показано, что при создании на поверхности наполнителя слоя каучука, толщиной 44...73 нм, обеспечивается формирование композита с оптимальными параметрами структуры, предотвращается химическое взаимодействие на границе раздела фаз «сера – наполнитель» и повышаются показатели эксплуатационных свойств. В сущности, предложенная технология является технологией наномодифицирования, в которой в рамках принятой нанотехнологической терминологии раствор каучука в керосине является прекурсором, обеспечивающим формирование на границе раздела фаз слоя вулканизата, а частицы наполнителя являются его минеральными носителями. В данной технологии имеются задачи, которые не решены, а именно: 1) влияние химической природы минерального носителя и 2) влияние степени обводнения минерального носителя. Очевидно, что варьирование этих факторов может оказывать существенное влияние на параметры структуры и свойства сер-

ного композита. Так, наличие воды на поверхности минерального носителя существенно снижает степень покрытия его поверхности прекурсором, а следовательно, величину адгезии, изменяет условия формирования структуры серы и вызывает другие негативные последствия.

Отсюда сформулирована **научная гипотеза** диссертационной работы, заключающаяся в следующем: управление структурообразованием серных композитов посредством физического (термическая обработка) и физико-химического (нанесение прекурсора) модифицирования границы раздела фаз «сера – наполнитель» нивелирует химическую активность наполнителей по отношению к сере, а также образование растворимых соединений и обеспечит получение серного композита с повышенными показателями эксплуатационных свойств вследствие увеличения числа активных центров адсорбции прекурсора, регулирования внутреннего напряженного состояния и формирования аморфно-кристаллической структуры серы.

Научные и практические данные и закономерности, установленные и обобщенные в диссертационной работе, получены автором в научно-образовательном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» при выполнении гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых МД-6090.2012.8, в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 7.11.2014/К и работы по плану НИР РААСН: «Исследование трещиностойкости композиционных строительных материалов на основе серы» (№ темы 2.4.18).

Цель и задачи исследования. *Целью диссертационной работы* является разработка рецептуры и технологии наномодифицированных серных вяжущих веществ на наполнителях различной химической активности.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие задачи:

- Оценить эффективность способов повышения качества серных вяжущих и технологии наномодифицирования дисперсных фаз (наполнителей) различного химического состава, осуществляемой как физической модификацией, так и комплексной физико-химической модификацией.

- Изучить закономерности процессов структурообразования серных вяжущих веществ, изготовленных на наполнителях (тальк, ферроборовый шлак и глина), модифицированных различными способами.

- Установить влияние структурообразующих факторов на технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства наномодифицированных серных вяжущих веществ.

- Разработать составы и режимы изготовления наномодифицированных серных вяжущих веществ, обладающих высокими показателями физико-механических и эксплуатационных свойств.

- Провести оценку технико-экономической эффективности применения наномодифицированных серных вяжущих веществ.

Научная новизна работы.

1) Разработан комплексный метод обработки алюмо- и магнийсиликатных наполнителей, заключающийся в последовательной их термической обработке, способствующей термическому разложению порообразующих минералов (при температуре более 750 °С), и нанесении на поверхность прекурсора (раствора каучука в керосине) расчетной толщиной 155-215 нм (толщина каучука – 85-95 нм), что обеспечивает формирование мелкокристаллической структуры серы (снижается количество ее кристаллических аллотропов и повышается количество полимерной фазы), а также повышение показателей эксплуатационных свойств наномодифицированных серных вяжущих и материалов на их основе.

2) Установлен механизм структурообразования наномодифицированных серных вяжущих веществ, заключающийся в последовательном изменении объема газообразных продуктов, образующихся при испарении органического растворителя из прекурсора или воды из немодифицированного наполнителя: на начальном этапе происходит насыщение расплава материала газообразными продуктами, что приводит к существенному снижению величин его свойств, сменяющееся впоследствии интенсивным удалением газообразных продуктов и повышением показателей эксплуатационных свойств.

3) Предложен параметр, являющийся количественной характеристикой степени дефектности структуры материала – медианное относительное механическое напряжение – позволяющий проводить оценку эффективности технологий наномодифицирования композитных материалов, в частности наномодифицированных серных вяжущих веществ.

4) Установлены зависимости влияния основных рецептурных и технологических факторов на процессы структурообразования, параметры структуры и эксплуатационные свойства наномодифицированного серного вяжущего вещества, позволяющие установить рациональные границы варьирования рецептурных и технологических факторов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- комплексный метод обработки наполнителей, обеспечивающий формирование мелкокристаллической структуры серы и повышение показателей эксплуатационных свойств наномодифицированных серных вяжущих веществ и материалов на их основе;

- параметр, характеризующий уровень дефектности композитного материала, и результаты его измерения для серных вяжущих веществ;
- результаты экспериментальных исследований и математических моделей влияния основных рецептурно-технологических факторов на структуру, физико-механические и эксплуатационные свойства серных вяжущих веществ;
- результаты многокритериальной оптимизации рецептуры и режимов изготовления наномодифицированных серных вяжущих веществ на наполнителях различной химической активности;
- оптимальные составы наномодифицированных серных вяжущих веществ на наполнителях различной химической активности, обладающих заданным комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств.

Практическая значимость и реализация результатов работы. Разработаны составы и технологические режимы изготовления наномодифицированных серных вяжущих веществ, обладающих высокими показателями физико-механических и эксплуатационных свойств.

Разработан алгоритм синтеза наномодифицированных серных вяжущих веществ, заключающейся в проведении последовательной декомпозиции системы критериев качества таких материалов, определении элементарных управляющих рецептурных и технологических факторов посредством разбиения выделенных свойств по явлениям, процессам и компонентам, научном обосновании выбора компонентов материала, в последующем установлении экспериментально-статистических зависимостей влияния управляющих факторов на свойства материала и проведении многокритериальной оптимизации рецептуры и технологического режима изготовления материала.

Установлены зависимости изменения параметров структуры и фазового состава алюмо- и магнийсиликатных наполнителей при термической обработке.

Определены составы прекурсора – растворов каучука в керосине – обеспечивающие получение наномодифицированных серных вяжущих с максимальными показателями эксплуатационных свойств.

Сформулирован вид обобщенного критерия качества серных вяжущих веществ, предложены формулы для расчета частных критериев и проведена многокритериальная оптимизация рецептуры и технологического режима изготовления наномодифицированных серных вяжущих веществ.

Разработанные наномодифицированные серные вяжущие вещества внедрены в цехе ООО «Новые технологии» (г. Пенза) при изготовлении защитных покрытий полов общей площадью 50 м². Теоретические и экспериментальные данные, полученные при выполнении диссертационной работы, используются в учебном процессе в НОЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВПО «МГСУ» при подготовке магистров по направлению 270800 «Строительство» в соответствии с образо-

вательной программой «Наномодифицированные строительные композиты общестроительного и специального назначения» и проведении курсов повышения квалификации для специалистов в области строительства по программе «Наноматериалы и нанотехнологии в строительстве (для работников строительной отрасли).

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись и докладывались на следующих Международных и Всероссийских научно-практических конференциях и семинарах: «Студенческая наука – интеллектуальный потенциал XXI века». – Пенза, 2004 г.; «Актуальные вопросы строительства». – Саранск, 2005 г.; «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов» – Пенза, 2007, 2008 г.; «Современные проблемы производства и использования композиционных строительных материалов» – Новосибирск, 2009 г.; «Проблемы современного строительства» – Пенза, 2009 г., «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». – Оренбург, 2010 г.; XVI Международной межвузовской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и докторантов «Строительство – формирование среды жизнедеятельности» (Москва, МГСУ, 2013 г.); научно-практическом семинаре «Экспертиза научно-технических проектов в области создания новых материалов и нанотехнологий» (Москва, Экспоцентр, 2013 г.).

Достоверность результатов работы подтверждена сходимостью большого числа экспериментальных данных, полученных с применением стандартных и высокоинформативных методов, положительными результатами внедрения составов и технологии изготовления наномодифицированных серных вяжущих веществ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ (в центральных рецензируемых изданиях – 5 статей); новизна технического решения подтверждена патентами РФ на изобретение № 2248634 и № 2439025.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, основных выводов, списка использованных источников. Содержит 199 стр. машинописного текста, 83 рисунка и 48 таблиц. Библиография включает 216 наименований.

Личный вклад. Автором самостоятельно поставлены цели и задачи работы, разработана программа теоретических и экспериментальных исследований. Проанализированы результаты экспериментов и выявлены основные закономерности влияния рецептурно-технологических факторов на структуру, физико-механические и эксплуатационные свойства наномодифицированных серных вяжущих веществ. Предложен параметр, являющийся количественной характеристикой степени дефектности наномодифицированных серных вяжущих веществ. Проведена многокритериальная оптимизация рецептуры и технологии изготовле-

ния наномодифицированных серных вяжущих веществ на наполнителях различной химической активности.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Серные строительные материалы (ССМ) являются типичными дисперсными системами, получение которых осуществляется посредством совмещения дисперсных фаз (минеральные частицы различной крупности), добавок, регулирующих различные свойства смеси и материала, и технической серы. Зависимости основных свойств ССМ от рецептурных факторов подчиняются классическим зависимостям, характерным для композитных материалов. Однако химическая активность серы в расплавленном состоянии вносит определенные коррективы, которые связаны в основном с образованием на границе раздела фаз новых соединений сложного химического состава. Как правило, такие соединения водорастворимы, что негативно влияет на продолжительность эксплуатации изделий из ССМ. Проведенный анализ химической активности различных химических элементов показал, что при образовании на границе раздела фаз сульфидов щелочных металлов серные композиты будут отличаться низкой водостойкостью; сульфидов *d*-элементов – серные композиты будут характеризоваться, в основном, высокой водостойкостью, а также устойчивостью к разбавленным минеральным кислотам; сульфидов щелочноземельных металлов, а также элементов, имеющих *sp*-валентные электроны – коррозионная устойчивость серных композитов будет определяться растворимостью продуктов химических превращений указанных сульфидов.

В работе И.Ю. Евстифеевой¹ предложен способ повышения химической стойкости ССМ, изготовленных на химически активном кремнеземсодержащем наполнителе, заключающийся в аппретировании его поверхности растворами каучука в керосине. Этот способ при образовании на поверхности наполнителя слоя вулканизата, толщиной 44-73 нм, позволяет не только предотвратить образование водорастворимого SiS_n , но существенно повысить показатели эксплуатационных свойств ССМ. Предложенный способ является одной из разновидностей технологии наномодифицирования строительных композитов, заключающейся в *физико-химическом модифицировании* границы раздела фаз, что обеспечивает формирование кристаллической структуры серы в равновесном состоянии и снижение внутреннего напряженного состояния композита.

Однако остались без внимания задачи, как обеспечивающие тиражирование предложенного способа на минеральные наполнители другого химического со-

¹ Евстифеева, И.Ю. Структура и свойства коррозионно-стойких серных композитов на аппретированном кварцевом наполнителе: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Евстифеева Инна Юрьевна. – Пенза: ПГУАС – 2007. – 251 с.

става, так и установить влияние степени обводнения минерального наполнителя на эксплуатационные свойства ССМ. Для их решения требуется не только использование компонентов с различным химическим составом, но и применение дополнительного технологического воздействия – термической обработки, которая в работе получила название *физического модифицирования* дисперсных фаз, обеспечивающей удаление воды различных видов.

Учитывая, что все особенности структурообразования ССМ на наполнителях с различной химической активностью проявляются на дисперсных системах, содержащих высокодисперсные минеральные фазы, то объектом исследования являлись серные вяжущие вещества – продукт совмещения технической серы с добавками (при необходимости) и высокодисперсными минеральными наполнителями.

Для получения наномодифицированных серных вяжущих веществ были использованы: техническая сера (ГОСТ 127 – 93), тальк технический (Finntalk M15), ферроборовый шлак (отход металлургического производства Новолипецкого металлургического комбината), глина Лягушевского месторождения Пензенской области (таблица 1), прекурсор (раствор каучука марки СКДН-Н (ТУ 38.103551-82) в керосине (ТУ 10227-86)).

Таблица 1 – Химический состав и некоторые основные свойства наполнителей

Технический тальк		Ферроборовый шлак		Глина Лягушевского месторождения	
Химический состав	Свойства	Химический состав	Свойства	Химический состав	Свойства
SiO ₂ – 60,0; MgO – 31,0; Al ₂ O ₃ – 0,5; CaO – 0,1; FeO – 2,2; H ₂ O – 4,8	Плотность насыпная – 1296 ± 68 кг/м ³ ; Средняя плотность – 2730 ± 30 кг/м ³ ; Удельная поверхность – 1000 ± 50 м ² /кг	Al ₂ O ₃ –71,5; CaO – 10,7; MgO – 2,7; B ₂ O ₃ – 12,2; SiO ₂ – 0,3; Fe ₂ O ₃ – 2,6	Плотность насыпная – (S _{уд} = 120м ² /кг) 1687±50кг/м ³ ; Плотность насыпная – (S _{уд} = 270м ² /кг) 1032±10кг/м ³ ; Средняя плотность – 2950±50 кг/м ³	SiO ₂ – 67,92; Al ₂ O ₃ –11,38; CaO – 9,75; Fe ₂ O ₃ – 3,91; MgO – 1,24; SO ₃ – 0,04	Удельная поверхность – 618 м ² /кг; Тип – монтмориллонитовая

Для контрольных составов в качестве наполнителя применяли кварцевый порошок, соответствующий требованиям ГОСТ 8736 - 93, с истинной плотностью 2650 кг/м³, удельной поверхностью 180 м²/кг.

Исследование параметров структуры и свойств наномодифицированных серных вяжущих веществ проведены с применением нормативных методов исследования строительных материалов, высокоинформативных методов рентгено-

фазового анализа, оптической микроскопии и акустической эмиссии, а также методов статистического анализа.

Для исследования химической стойкости наномодифицированных серных вяжущих веществ в качестве агрессивных сред были выбраны: для моделирования кислых сред – 5%-ный раствор соляной кислоты (ГОСТ 857-95); для моделирования сред, содержащих SO_4^{2-} , и сред с высокой жесткостью – 5%-ный раствор сульфата магния (ГОСТ 844-79); для моделирования сред, содержащих Cl^- , – 5%-ный раствор хлорида натрия (ГОСТ 4233-77); нефтепродукт (керосин); вода водопроводная.

Серные вяжущие вещества являются относительно новым видом строительных материалов (как правило, многие исследователи не рассматривали их как самостоятельный вид материалов, от свойств и структуры которых зависят все эксплуатационные свойства ССМ). В работе предложены методологические принципы разработки наномодифицированных серных вяжущих веществ, заключающиеся в проведении последовательной декомпозиции системы критериев качества таких материалов, определении элементарных управляющих рецептурных и технологических факторов посредством разбиения выделенных свойств по явлениям, процессам и компонентам, научном обосновании выбора компонентов материала, в последующем установлении экспериментально-статистических зависимостей влияния управляющих факторов на свойства материала и проведении многокритериальной оптимизации рецептуры и технологического режима изготовления материала.

В основу декомпозиции системы качества наномодифицированных серных вяжущих веществ положены сведения о предполагаемых областях применения (химически стойкие бетоны, капсулирование высокотоксичных и радиоактивных отходов, заделка стыков и швов в химически стойких покрытиях и т.д.) и требования ГОСТ 4.200-78 «Система показателей качества продукции. Строительство. Основные положения».

Физическое модифицирование поверхности минеральных наполнителей приводит их к существенным структурным изменениям, зависящим от режима термообработки. Так, повышение температуры термообработки талька приводит к уменьшению степени закристаллизованности материала, разложению кристаллических решеток одних минералов (талька, магнезита и др.) и образованию других (силикатов магния, кремнезема, периклаза). Термическая обработка глины также приводит к структурным изменениям, которые характеризуются в основном преобразованием минералов группы смектитов, в частности, монтмориллонита (таблица 2).

Введение физически модифицированных наполнителей оказывает влияние на структурообразование серных вяжущих веществ: наблюдается снижение кон-

центрации кристаллической серы и, следовательно, повышению количества рентгеноаморфной серы. Кроме того, на рентгенограммах наблюдаются максимумы, не принадлежащие исходным компонентам. Идентифицировать вещества, которым принадлежат установленные максимумы, не удается. Однако наличие таких максимумов свидетельствует о повышенной химической активности наполнителей.

Таблица 2 – Изменение относительной интенсивности характерных максимумов глинистых минералов

№ п/п	Минерал	Межплоскостное расстояние, Å	Относительная интенсивность, %		
			Необработанный	Температура обработки, °С	
				700	800
1.	Глаголевит	14,48	6,27	0	0
		2,459	9,00	8,44	7,24
2.	Монтмориллонит	3,863	4,75	3,2	3,11
		3,040-3,046	31,57	8,53	3,11
		2,285	9,92	6,89	6,81
3.	Нонтронит	3,247	7,82	6,78	5,78

Введение физически модифицированных наполнителей, обработанных прекурсором (физико-химический комбинированный способ), также оказывает существенное влияние на структуру серы: наблюдается смещение межплоскостных расстояний в область больших значений, свидетельствующее о внедрении в ее кристаллическую структуру атомов других элементов и об образовании твердых растворов, а также о формировании ее мелкокристаллической структуры (неидентифицированных максимумов не установлено).

Важным свойством, влияющим на качество изделия, является подвижность смеси, которая оценивается величиной предельного напряжения сдвига τ . Анализ экспериментальных данных показывает, что зависимость τ от степени наполнения подчиняется классическому закону: $\tau = a \exp(bv_f)$, где v_f – объемная степень наполнения (таблица 3).

Таблица 3 – Значения эмпирических коэффициентов уравнения $\tau = a \exp(bv_f)$

Наименование наполнителя	Удельная поверхность наполнителя, м ² /кг	Эмпирические коэффициенты	
		<i>a</i>	<i>b</i>
Тальк технический	1035	4,07	16,58
Глина Лягушевского месторождения	618	7,69	8,58
Ферроборовый шлак	120	0,28	12,54
	270	8,28	7,42

Наличие в прекурсоре керосина или на поверхности немодифицированного наполнителя воды приводит на начальном этапе приготовления серного вяжущего к поризации смеси, что в соответствии с законом Гута – Марка уменьшает величину τ . Затем после удаления газообразной фазы наблюдается интенсивное увеличение τ (рисунок 1). Анализ кинетических зависимостей показывает, что они адекватно описываются зависимостью вида:

$$\tau = a + bt + c/t^2,$$

где a, b, c – эмпирические коэффициенты.

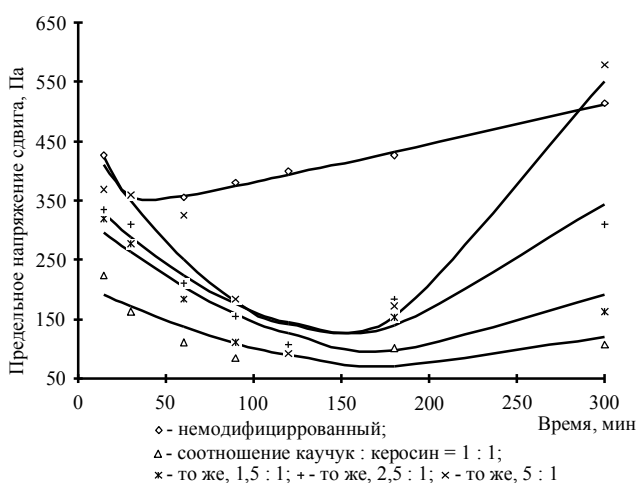


Рисунок 1 – Кинетика изменения предельного напряжения сдвига расплавов серных вяжущих на глине Лягушевского месторождения

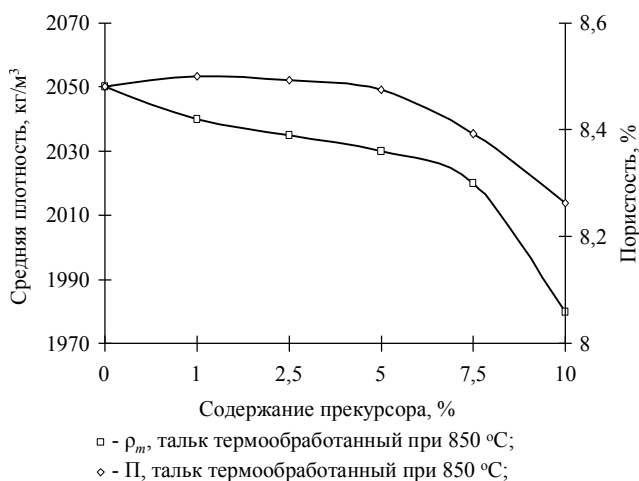


Рисунок 2 – Зависимость средней плотности и пористости серных вяжущих от содержания прекурсора ($v_f = 0,25$)

С применением указанных зависимостей определена продолжительность термической выдержки t^* , при которой достигается минимальное значение τ : $t^* = -b/2c$. Установлено, что при увеличении содержания прекурсора величина t^* уменьшается со 188 мин (при содержании прекурсора 1 %) до 143 мин (при содержании 5 % прекурсора).

Таким образом, регулирование подвижности расплавов серных вяжущих осуществляется как составом прекурсора, так и продолжительностью термической выдержки смеси. Очевидно, что более низкие значения предельного напряжения сдвига расплавов наномодифицированных серных вяжущих обеспечивают их более эффективное распределение по поверхности заполнителя (при изготовлении серных бетонов). При этом в процессе перемешивания удаление газообразных продуктов из тонких слоев вяжущего, нанесенного на заполнитель, будет происходить интенсивнее, что существенно снизит негативное влияние избыточной пористости.

Физическое модифицирование наполнителя приводит к незначительному повышению величины средней плотности и, соответственно, снижению вели-

ны общей пористости. Как правило, эти изменения не превышают 2,5 %. Физико-химическое модифицирование, которое сопровождается введением прекурсора с меньшей плотностью, приводит к снижению средней плотности серных вяжущих (рисунок 2). Математическая обработка экспериментальных данных, описывающих влияние степени наполнения на среднюю плотность и пористость, показывает, что они описываются классическими для серных материалов зависимостями.

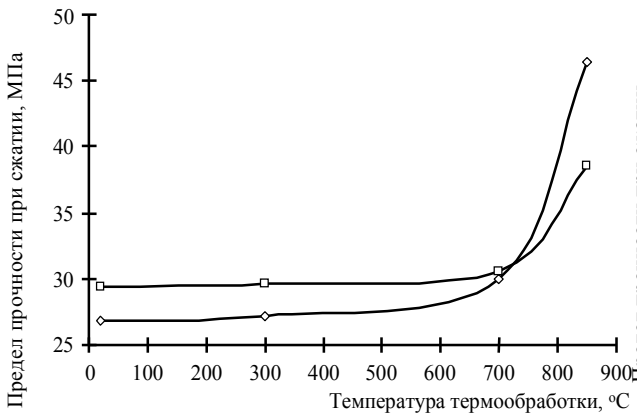
Анализ кинетических зависимостей показывает, что они удовлетворительно описываются функцией вида:

$$\rho_m(\Pi) = a + b \ln(t),$$

где a , b – эмпирические коэффициенты; t – продолжительность изотермической выдержки.

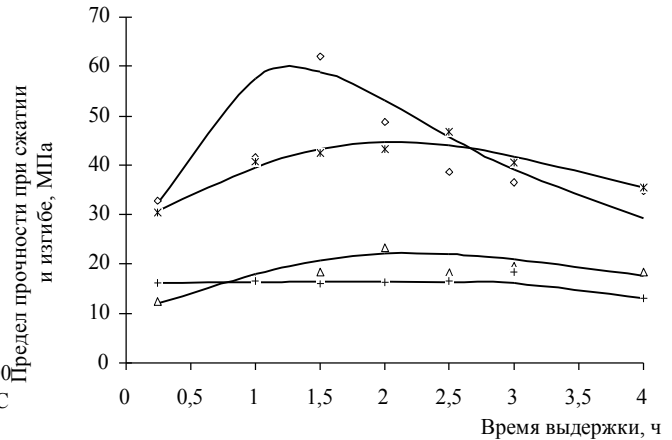
Анализ кинетических зависимостей $\rho_m = f(t)$ и $\Pi = f(t)$ показывает, что в начальный период наблюдается значительное изменение рассматриваемых свойств, далее – асимптотическое приближение к некоторому фиксированному значению.

Высокая химическая активность физически модифицированных наполнителей приводит к существенному повышению прочности серных композитов вследствие образования водорастворимых волокнистых кристаллов SiS_n , армирующих границу раздела фаз (рисунок 3).



□ - физико-химически модифицированный тальк (5% прекурсора от массы наполнителя; прекурсор - 50 % раствор каучука в керосине);
◇ - физически модифицированный тальк

Рисунок 3 – Влияние температуры термообработки талька на предел прочности при сжатии серных вяжущих ($\nu_f = 0,25$)



x - $R_{сж}$, 1 % керосина; o - $R_{сж}$, 3 % керосина;
+ - $R_{из}$, 1 % керосина; Δ - $R_{из}$, 3 % керосина

Рисунок 4 – Влияние продолжительности изотермической выдержки и количества керосина в прекурсоре на прочность серных вяжущих ($\nu_f = 0,25$, каучука 1 % от массы серы; тальк термообработанный при 850 °C)

Физико-химическое комплексное модифицирование также повышает прочность композита, однако менее по сравнению с физической модификацией. Повышение прочности при таком способе модификации связано со снижением величины внутренних напряжений. Благоприятное изменение внутреннего напряженного состояния определено методом акустической эмиссии. Для этого введен **параметр**, являющийся количественной характеристикой степени дефектности –

медианное относительное механическое напряжение. Установлено, что для вяжущих на основе комплексно модифицированного наполнителя среднее значение медианного напряжения составляет 0,94, что на 24 % превышает среднее, найденное для всех остальных исследованных вяжущих. Показано, что среднее значение энергии акустической эмиссии для вяжущих на основе комплексно модифицированного наполнителя равно 2,12 нДж, что составляет 62 % от среднего, найденного для всех остальных исследованных образцов. Для предела прочности при сжатии, медианного напряжения и суммарной энергии АЭ найдены взаимные линейные коэффициенты корреляции. Показано, что значение коэффициента корреляции предела прочности при сжатии и медианного напряжения для вяжущих на основе комплексно модифицированного наполнителя составляет 0,98.

Состав прекурсора и продолжительность термической обработки смеси также оказывают влияние на прочностные показатели материала (рисунок 4). Характер кинетических зависимостей изменения прочности во времени аналогичен $\rho_m = f(t)$ и $\Pi = f(t)$. Установлено, что максимальные значения прочности талькосо-держающих серных вяжущих (тальк физически модифицирован при $T = 850$ °С) достигаются при использовании растворов каучука в керосине – 25...30 % растворы каучука в керосине. Продолжительность изотермической выдержки сырьевой смеси рационально варьировать в пределах 70...150 минут; для наномодифицированных серных вяжущих на ферроборовом шлаке оптимальный состав прекурсора: каучук:керосин = 1,5:1 (60 % раствор каучука в керосине), продолжительность изотермической выдержки – 70...150 минут; для наномодифицированных серных вяжущих на термообработанной при $T = 800$ °С глине Лягушевского месторождения оптимальный состав прекурсора: каучук:керосин = 1:1 (50 % раствор каучука в керосине), продолжительность изотермической выдержки – 120...180 минут.

Физико-химическое комплексное модифицирование также оказывает существенное влияние на показатели эксплуатационных свойств серных вяжущих веществ. В соответствии с декомпозицией системы критериев качества основными показателями качества из эксплуатационных свойств являются: химическая стойкость к воздействию воды, нефтепродуктов, а также растворов, моделирующих среды, содержащие соли жесткости и сульфаты; теплопроводность; ударная прочность; истираемость.

Физическая модификация наполнителя, обеспечивающая термическое разложение минералов, входящих в их состав, и приводящая к образованию аморфного кремнезема, способствует закономерному повышению водопоглощения. Так, термическая обработка талька приводит к увеличению водопоглощения серных вяжущих в 1,9 раза, а для серных вяжущих на глине Лягушевского месторождения – в 1,6 раза. Это объясняется аналогично гипотезе, представленной в ряде

работ, а именно: образованием на границе раздела фаз «сера – наполнитель» и последующем растворением SiS_n . Нарушение зоны контакта на границе раздела фаз приводит к закономерному снижению прочности материала.

Использование физико-химического комбинированного способа позволяет повысить стойкость серных вяжущих к воздействию химических сред. Комплексная оценка химической стойкости проведена с использованием показателя относительного изменения качества материала χ :

$$\chi = \frac{F_k - F_{k,0}}{F_{k,0}} = 0,5 \left(\sqrt[5]{\frac{\Delta S_{\text{B},0}}{\Delta S_{\text{B,нм}}} \frac{\Delta S_{\text{HCl},0}}{\Delta S_{\text{HCl,нм}}} \frac{\Delta S_{\text{MgSO}_4,0}}{\Delta S_{\text{MgSO}_4,нм}} \frac{\Delta S_{\text{NaCl},0}}{\Delta S_{\text{NaCl,нм}}} \frac{\Delta S_{\text{к},0}}{\Delta S_{\text{к,нм}}} - 1} \right),$$

где индекс «нм» обозначает «наномодифицированный», а «0» – базовый состав; F_k – обобщенный критерий качества; ΔS – удельное количество энергии, поглощенной материалом для его разрушения.

Данные таблицы 4 демонстрируют, что физико-химическое комплексное модифицирование наполнителей серных вяжущих веществ позволяет повысить их качество. При этом целесообразно указать, что использование в качестве частных критериев показателей, интегрально характеризующих состояние материала (коэффициент химической стойкости), не целесообразно. Кроме того, можно заключить, что серные вяжущие вещества являются химически стойкими веществами. Наиболее значимые результаты достигнуты при модифицировании серных вяжущих веществ на основе талька.

Таблица 4 – Значение χ , %

	Наполнитель		
	Тальк	Глина Лягушевского месторождения	Ферроборовый шлак
При расчете по $k_{\text{ст}}$	7,90	4,86	1,84
При расчете по ΔS	199,69	25,03	50,45

Исследование зависимости теплопроводности серных вяжущих от вида, технологии модифицирования и степени наполнения показывает, что разработанные наномодифицированные серные вяжущие вещества обладают достаточно высокой теплопроводностью, что предопределяет возможность создания эффективных серных бетонов (рисунок 5). Установлена также зависимость коэффициента теплопроводности серы от времени с момента изготовления образцов и наличия модифицирующих добавок (таблица 5): вследствие аллотропных переходов коэффициент теплопроводности серы увеличивается (на 24 %), а введение добавок – снижает его величину (на 30 %).

Исследование сопротивления ударным нагрузкам и истиранию серных вяжущих веществ показывает, что физико-химическое комплексное модифициро-

вание наполнителей позволяет повысить стойкость материала к указанным эксплуатационным факторам (рисунок 6). Так, сопротивление удару для серных вяжущих на исследованных наполнителях увеличилось в 1,5...1,8 раза, а истираемость снизилась – в 1,9...4,6 раза.

Таблица 5 – Коэффициент теплопроводности образцов серы

Образцы	Возраст образцов, сут.		
	2...4	10...12	28...30
Сера	0,23	0,28	0,29
Сера + модифицирующая добавка *	0,20	0,20	0,20

Примечание. * – использован прекурсор состава: каучук : керосин = 1:1.

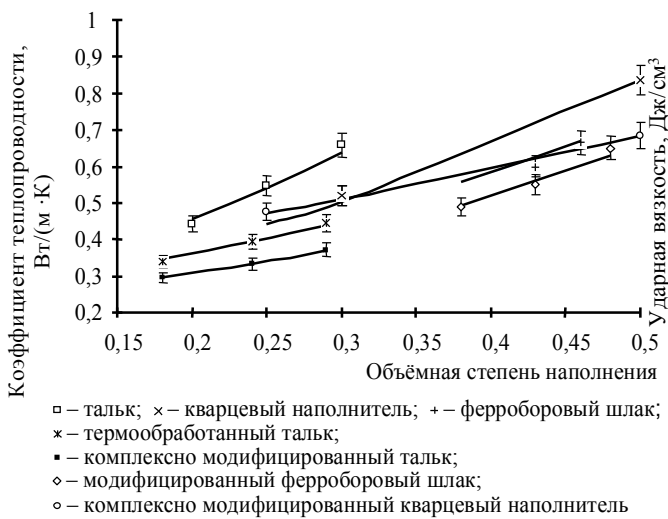


Рисунок 5 – Зависимость коэффициента теплопроводности серных вяжущих от степени наполнения



Рисунок 6 – Зависимость ударной вязкости от степени наполнения серных вяжущих

Оптимизацию рецептуры и технологического режима изготовления материала проводили посредством привлечения методики многокритериальной оптимизации. Сформулирован обобщенный критерий качества вида:

$$F_k = \alpha_1 K_\tau + \alpha_2^n \sqrt{K_{fm}} + \alpha_3^m \sqrt{K_{es}},$$

где $K_\tau = k_\tau$; $K_{fm} = k_\rho k_{R_{сж}} k_{R_{изг}} k_\Pi$; $K_{es} = k_w k_\lambda k_{A_p} k_{и} k_{в} k_{к} k_{HCl} k_{NaCl} k_{MgSO_4}$; k_i – частные критерии; α_i – коэффициенты весомости: $\alpha_1 = 0,1$; $\alpha_2 = 0,35$; $\alpha_3 = 0,55$; $n = 4$; $m = 9$.

Анализ расчетных данных величины F_k для каждого состава показывает, что максимальным относительным увеличением обобщенного критерия качества характеризуются составы наномодифицированного серного вяжущего, изготовленного на физико-химически комплексно модифицированном тальке (для оптимальных составов $\Delta F_k > 25\%$), а наименьшим приращением – на ферроборовом шлаке (для оптимальных составов $\Delta F_k < 15\%$). Также необходимо отметить, что наибольшее положительное изменение обобщенного показателя качества для вя-

жущих на модифицированном тальке характерны для составов с объемной концентрацией дисперсной фазы 20 % (аналогичное реализуется для составов на модифицированной глине Лягушевского месторождения и ферроборовом шлаке).

Таким образом, установлено, что технология наномодифицирования посредством регулирования процессов структурообразования на границе раздела фаз может быть тиражирована на наполнители различного химического состава. Уменьшение количества воды на поверхности наполнителя способствует увеличению центров адсорбции прекурсора, что в совокупности со снижением величины внутренних напряжений и формированием аморфно-кристаллической структуры серы обеспечивает повышение показателей эксплуатационных свойств серных вяжущих веществ.

Расчет толщины слоев прекурсора, нанесенного на наполнители, показывает, что на поверхности термообработанного талька она составляет 215 нм, а на поверхности термообработанной глины Лягушевского месторождения – 155 нм. После удаления керосина как при его испарении, так в результате расхода на модифицирование серы толщина каучука составит для термообработанного талька – 95 ± 2 нм, а для термообработанной глины Лягушевского месторождения – 85 ± 2 нм.

Оптимальные составы наномодифицированных серных вяжущих приведены в таблице 6, а их основные свойства – в таблице 7.

Таблица 6 – Оптимальные составы наномодифицированных серных вяжущих

Наименование серного вяжущего	Содержание компонентов, % (кг/м ³)			
	Сера	Дисперсная фаза	Каучук СКДН-Н	Керосин
НМСВ-Тм-2,5/3	76,63 (1564)	19,16 (391)	1,92 (39)	2,30 (47)
НМСВ-Гм-2,5/2	67,86 (1421)	29,08 (609)	1,70 (36)	1,36 (28)

Примечания: НМСВ-Тм-2,5/3 – наномодифицированное серное вяжущее (НМСВ) на модифицированном техническом тальке (Тм), содержащее прекурсор (2,5/3) состава: 2,5 % каучук и 3 % керосина от массы серы; НМСВ-Гм-2,5/2 – наномодифицированное серное вяжущее на модифицированной глине Лягушевского месторождения, содержащее прекурсор состава: 2,5 % каучук и 2 % керосина.

Таблица 7 – Основные свойства наномодифицированных серных вяжущих веществ

Наименование свойства	Наномодифицированное серное вяжущее вещество	
	НМСВ-Тм-2,5/3	НМСВ-Гм-2,5/2
1	2	3
Предельное напряжение сдвига расплава при $T = 155 \pm 5$ °С, Па	206	112
Средняя плотность, кг/м ³	1920	1814
Общая пористость, %	12,9	13,5
Предел прочности при сжатии, МПа	31,2	34,2

Продолжение табл. 7

1	2	3
Предел прочности при изгибе, МПа	11,9	13,5
Водопоглощение, %	0,25	0,44
Коэффициент стойкости после 180 суток экспозиции:		
- в воде	0,81	0,96
- 5%-ый раствор HCl	1,00	0,93
- 5%-ый раствор NaCl	0,78	0,93
- 5%-ый раствор MgSO ₄	0,95	0,89
- в керосине	0,92	0,92
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,29	0,30
Истираемость, г/см ²	0,13	0,13
Ударная прочность, Дж/см ³	0,02	0,02

Разработана принципиальная технологическая схема изготовления наномодифицированных серных вяжущих. Проведено технико-экономическое обоснование их производства на примере изготовления серных бетонов для дорожных плиток. Результаты исследований внедрены при изготовлении дорожных плиток общей площадью 50 м² на ООО «Новые технологии» (г. Пенза). Экономический эффект составил 184,6 руб. на 1 м² поверхности пола.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения наномодифицированных серных вяжущих веществ. Определены оптимальные составы наномодифицированных серных вяжущих на основе талька (НМСВ-Тм-2,5/3), кг/м³: сера – 1564; модифицированный технический тальк – 391; каучук СКДН-Н – 39; керосин – 47, а также на основе глины Лягушевского месторождения (НМСВ-Гм-2,5/2), кг/м³: сера – 1421; модифицированная глина Лягушевского месторождения – 609; каучук СКДН-Н – 36; керосин – 28. Основные свойства НМСВ-Тм-2,5/3 и НМСВ-Гм-2,5/2: предельное напряжение сдвига расплава при $T = 155 \pm 5$ °С – 112...206 Па; средняя плотность – 1814...1920 кг/м³; общая пористость – 12,9...13,5 %; предел прочности при сжатии – 31,2...34,2 МПа; предел прочности при изгибе – 11,9...13,5 МПа; водопоглощение – 0,25...0,44 %; коэффициент химической стойкости в различных средах – 0,78...1,0; коэффициент теплопроводности – 0,29...0,30 Вт/(м·К); истираемость – 0,13 г/см²; ударная прочность – 0,02 Дж/см³.

2. На основе системно-структурной методологии строительного материаловедения разработан алгоритм синтеза наномодифицированных серных вяжущих веществ, заключающиеся в проведении последовательной декомпозиции системы критериев качества таких материалов, определении элементарных управляющих рецептурных и технологических факторов посредством разбиения выделенных свойств по явлениям, процессам и компонентам, научном обосновании выбора

компонентов материала, в последующем установлении экспериментально-статистических зависимостей влияния управляющих факторов на свойства материала и проведении многокритериальной оптимизации рецептуры и технологического режима изготовления материала.

В основу декомпозиции системы качества наномодифицированных серных вяжущих веществ положены сведения о предполагаемых областях применения (химически стойкие бетоны, капсулирование высокотоксичных и радиоактивных отходов, заделка стыков и швов в химически стойких покрытиях и т.д.) и требования ГОСТ 4.200-78 «Система показателей качества продукции. Строительство. Основные положения».

Научно обоснован выбор наполнителей наномодифицированных серных вяжущих веществ. Показано, что следует учитывать возможность образования сульфидов в структуре получаемого материала и проводить подбор компонентов сырьевой смеси с учетом свойств образующихся сульфидов и условий эксплуатации данных строительных материалов и конструкций (в первую очередь таких, как влажность, температура и наличие каких-либо агрессивных сред). Если при изготовлении серных вяжущих в результате реакций взаимодействия серы с другими сырьевыми компонентами будут образовываться сульфиды щелочных металлов, то серные композиты будут отличаться низкой водостойкостью; сульфиды *d*-элементов, то серные композиты будут характеризоваться, в основном, высокой водостойкостью, а также устойчивостью к разбавленным минеральным кислотам; сульфиды щелочноземельных металлов, а также элементов, имеющих *sp*-валентные электроны, то коррозионная устойчивость серных композитов будет определяться растворимостью продуктов химических превращений указанных сульфидов.

3. Показано, что термическая обработка используемых наполнителей (физический способ модификации) приводит к существенным их структурным изменениям, зависящим от режима термообработки. Так, повышение температуры термообработки талька приводит к уменьшению степени закристаллизованности материала, разложению кристаллических решеток одних минералов (талька, магнетита и др.) и образованию других (силикатов магния, кремнезема, периклаза). Термическая обработка глины Лягушевского месторождения приводит к структурным изменениям, которые вызваны в основном структурными преобразованиями минералов группы смектитов, в частности, монтмориллонита.

4. Исследование процессов структурообразования серных вяжущих веществ показывает, что физический и физико-химический комбинированный способ оказывают существенное влияние на структуру серы: наблюдается смещение межплоскостных расстояний в область больших значений, свидетельствующее о внедрении в ее кристаллическую структуру атомов других элементов и об образова-

нии твердых растворов, а также формировании ее мелкокристаллической структуры. Введение прекурсора (при одинаковом количестве наполнителя) снижает количество кристаллической серы и, следовательно, повышает количество полимерной фазы в материале.

5. Анализ кинетики изменения предельного напряжения сдвига расплава серного вяжущего на немодифицированном наполнителе свидетельствует о том, что она подчиняется следующей модели: в начальный период времени при нагревании наполнителя из него выделяется избыточная вода в виде пара и поризует смесь, что приводит к снижению τ . Затем пар удаляется из расплава, что повышает предельное напряжение сдвига расплава.

Для расплавов серного вяжущего на модифицированном наполнителе наблюдается более существенное снижение предельного напряжения сдвига, что можно объяснить испарением органического растворителя (керосина) и поризацией расплава серного вяжущего. Затем наблюдается интенсивное увеличение τ , причем скорость роста зависит от содержания и состава прекурсора.

Регулирование подвижности расплавов серных вяжущих осуществляется как составом прекурсора, так и продолжительностью термической выдержки смеси. Более низкие значения предельного напряжения сдвига наномодифицированных серных вяжущих обеспечивает их более эффективное распределение по поверхности наполнителя. При этом в процессе перемешивания удаление газообразных продуктов из тонких слоев вяжущего, нанесенного на наполнитель, будет происходить интенсивнее, что существенно снизит негативное влияние избыточной пористости.

6. На основе проведенных экспериментальных исследований установлены зависимости влияния основных рецептурных и технологических факторов (вид, количество и дисперсность наполнителя, содержание и состав прекурсора, режима термообработки наполнителя, содержащего или не содержащего прекурсор) на среднюю плотность, пористость и пределы прочности при сжатии и изгибе, а также на внутреннее напряженное состояние, позволяющие проводить оптимизацию параметров технологии наномодифицированных серных вяжущих веществ. Установлено, что зависимости указанных свойств серных вяжущих от содержания предлагаемых наполнителей подчиняются классическим закономерностям, установленным для серных строительных материалов.

Показано, что термообработка наполнителя (физический способ модифицирования) приводит к повышению средней плотности и прочности, а также снижению пористости серных вяжущих, что можно объяснить повышением плотности наполнителя. Кроме того, увеличивается прочность материала, что объясняется формированием водорастворимого волокнистого SiS_n , армирующего границу раздела фаз «сера – наполнитель».

Модифицирование поверхности наполнителя (физико-химическое комплексное модифицирование) приводит вследствие меньшей плотности прекурсора к закономерному снижению средней плотности серных вяжущих и к повышению прочности материала, однако это повышение несколько меньше, так как каучук блокирует активные центры на поверхности наполнителя и предотвращает образование SiS_n на границе раздела фаз. Увеличение прочности объясняется снижением величины внутренних напряжений и формированием мелкокристаллической структуры серы в равновесных условиях.

7. Установлено, что максимальные значения прочности тальксодержащих серных вяжущих (тальк физически модифицирован при $T = 850^\circ\text{C}$) достигаются при использовании растворов каучука в керосине – 25...30 % растворы каучука в керосине. Продолжительность изотермической выдержки сырьевой смеси рационально варьировать в пределах 70...150 минут; для наномодифицированных серных вяжущих на ферроборовом шлаке оптимальный состав прекурсора: каучук:керосин = 1,5:1 (60 % раствор каучука в керосине), продолжительность изотермической выдержки – 70...150 минут; для наномодифицированных серных вяжущих на термообработанной при $T = 800^\circ\text{C}$ глине Лягушевского месторождения оптимальный состав прекурсора: каучук:керосин = 1:1 (50 % раствор каучука в керосине), продолжительность изотермической выдержки – 120...180 минут.

8. Предложен параметр, являющийся количественной характеристикой степени дефектности – медианное относительное механическое напряжение. Установлено, что для вяжущих на основе комплексно модифицированного наполнителя среднее значение медианного напряжения составляет 0,94, что на 24 % превышает среднее, найденное для всех остальных исследованных вяжущих. Показано, что среднее значение энергии АЭ для вяжущих на основе комплексно модифицированного наполнителя равно 2,12 нДж, что составляет 62 % от среднего, найденного для всех остальных исследованных образцов.

9. На основе проведенных исследований по изучению влияния технологии наномодифицирования на химическую стойкость серных вяжущих веществ на основе различных видов наполнителей показано, что использование комплексного физико-химического метода позволяет повысить стойкость серных вяжущих к воздействию химических сред. По величине коэффициента водостойкости наномодифицированные серные вяжущие вещества относятся к химически стойким материалам. Наиболее значимое влияние на химическую стойкость технология наномодифицирования оказывает на серные вяжущие вещества, изготовленные на тальке.

Исследование зависимости теплопроводности серных вяжущих от вида, технологии модифицирования и степени наполнения показывает, что предлагаемые наномодифицированные серные вяжущие вещества обладают достаточно высо-

кой теплопроводностью, что предопределяет возможность создания эффективных серных бетонов. Кроме того, зависимость, предложенная К. Лихтенеккер, может быть использована для прогнозирования значений коэффициента теплопроводности серных вяжущих веществ на стадии проектирования их составов.

Исследование сопротивление ударным нагрузкам и истиранию серных вяжущих веществ показывает, что наномодифицирование наполнителей позволяет повысить стойкость материала к указанным эксплуатационным факторам. Так, сопротивление удару для серных вяжущих на исследованных наполнителях увеличилось в 1,5...1,8 раза, а истираемость снизилась – в 1,9...4,6 раза.

10. Сформулирован вид обобщенного критерия качества серных вяжущих веществ, предложены формулы для расчета частных критериев, а также значения коэффициентов весомости. Анализ расчетных данных показывает, что максимальным относительным увеличением обобщенного критерия качества характеризуются составы наномодифицированного серного вяжущего, изготовленного на модифицированном тальке (для оптимальных составов $\Delta F_k > 25\%$), а наименьшим приращением – на ферроборовом шлаке (для оптимальных составов $\Delta F_k < 15\%$). Также необходимо отметить, что наибольшее положительное изменение обобщенного показателя качества для вяжущих на модифицированном тальке характерны для составов с объемной концентрацией дисперсной фазы 20% (аналогичное реализуется для составов на модифицированной глине Лягушевского месторождения и ферроборовом шлаке).

Таким образом, установлено, что технология наномодифицирования посредством регулирования процессов структурообразования на границе раздела фаз может быть тиражирована на наполнители различного химического состава. Уменьшение количества воды на поверхности наполнителя способствует увеличению центров адсорбции прекурсора, что в совокупности со снижением величины внутренних напряжений и формированием аморфно-кристаллической структуры серы обеспечивает повышение показателей эксплуатационных свойств серных вяжущих веществ.

11. Разработана принципиальная технологическая схема производства наномодифицированных серных вяжущих веществ и проведено технико-экономическое обоснование их внедрения. Показано, что экономический эффект составит 299,92 рублей на 1 м² дорожного покрытия. Промышленная апробация проведена на предприятии ООО «Новые технологии» Пензенской области при изготовлении дорожных плит. По разработанной технологии было уложено 50 м² полов. Экономический эффект от внедрения составил 184,6 рублей на 1 м² поверхности пола.

**Основные положения диссертационной работы опубликованы
в следующих работах:**

Публикации в центральных рецензируемых изданиях

1. Киселев, Д.Г. Радиационно-защитные серные строительные материалы на основе силикатов магния / Д.Г. Киселев, Е.В. Королев, Н.А. Прошина, А.И. Альбакасов // Строительные материалы. - 2010. - № 11, - С. 40-41.

2. Киселев, Д.Г. Комплексный способ управления структурой и свойствами серных радиационно-защитных строительных материалов / Д.Г. Киселев, Е.В. Королев, Н.А. Прошина, А.И. Альбакасов // Научно-технический журнал: Региональная архитектура и строительство. – Пенза. – 2010. – № 1 (8). – С. 4-10.

3. Киселев, Д.Г. Теплофизические свойства серных строительных материалов / Е.В. Королев, Д.Г. Киселев, Н.А. Прошина, А.И. Альбакасов // Научно-технический журнал «Вестник МГСУ». – 2011. – №8. – С. 249-253.

4. Королев, Е.В. Оценка эффективности технологии наномодифицирования серных вяжущих веществ по показателям эксплуатационных свойств [Электронный ресурс] / Е.В. Королев, Д.Г. Киселев, А.И. Альбакасов // Научный Интернет-журнал: Нанотехнологии в строительстве. – М.: ЦНТ «Наностроительство». – 2013. – Т.5, – №3. – С. 60-70. – Режим доступа: <http://nanobuild.ru>.

5. Королев, Е.В. Кинетика разрушения наномодифицированных серных композитов [Электронный ресурс] / Е.В. Королев, В.А. Смирнов, Д.Г. Киселев // Научный Интернет-журнал: Нанотехнологии в строительстве. – М.: ЦНТ «Наностроительство». – 2013. – Т.5, – №6. – С. 31-43. – Режим доступа: <http://nanobuild.ru>.

Публикации в других изданиях

6. Королев, Е.В. Реологические свойства серных мастик специального назначения / Е.В. Королев, Д.Г. Киселев // Сборник научных трудов первой студенческой научно-технической конференции: Студенческая наука – интеллектуальный потенциал XXI века. – Пенза: ПГУАС. – 2004. – С. 270-277.

7. Королев, Е.В. Выбор вида наполнителя для серных композитов специального назначения / Е.В. Королев, С.А. Болтышев, О.В. Королева, Д.Г. Киселев // Материалы Международной научно-технической конференции: Актуальные вопросы строительства. – Саранск: МГУ им. Н.П. Огарева. – 2005. – С. 219-227.

8. Киселев, Д.Г. Многокритериальная оптимизация составов радиационно-защитных серных мастик / Д.Г. Киселев, Е.В. Королев // Материалы II всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых учёных: Теория и практика повышения эффективности строительных материалов / Под общ. ред. В.И. Калашникова. – Пенза: ПГУАС. – 2007. – С. 182-185.

9. Киселев, Д.Г. Поправка к методике расчета внутренних напряжений в серных композитах / Д.Г. Киселев, Е.В. Королев // Материалы III всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых учёных: Теория и практика повышения

эффективности строительных материалов / Под общ. ред. В.И. Калашникова. – Пенза: ПГУАС. – 2008. – С. 182-185.

10. Королев, Е.В. Радиационно-защитные серные мастики на основе талька / Е.В. Королев, Д.Г. Киселев, Н.А. Прошина // Сб. науч. тр. Международ. науч.-технической конф.: Проблемы современного строительства. – Пенза: ПГУАС. – 2009. – С. 219 – 223.

11. Киселев, Д.Г. Выбор дисперсных фаз для радиационно-защитных и коррозионно-стойких композитов на основе серы / Д.Г. Киселев, Е.В. Королев, Н.А. Прошина, А.И. Альбакасов // Сборник материалов международной научной конференции: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». – Оренбург: ОГУ. – 2010. – Ч.7. – С. 126-132.

12. Королев, Е.В. Исследование структуры талькосодержащих и кремнезёмсодержащих серных строительных материалов / Е.В. Королев, Д.Г. Киселев, Н.А. Прошина // Вестник Волжского регионального отделения [Текст]: сб. науч. тр. Вып. 13. Нижегород. гос. архитектур. – строит. ун-т; отв. ред. В.Н. Бобылев – Н.Новгород: ННГАСУ. – 2010. – С. 213-219.

Автор выражает глубокую благодарность к.т.н., доценту **Н.А. Прошиной** и к.т.н., доценту **А.И. Альбакасову** за оказанную помощь и научные консультации по отдельным разделам диссертационной работы.

Киселев Денис Георгиевич

**НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЕРНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА
ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНОГО И
СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

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

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Подписано к печати 17.10.2014. Формат 60x84 1/16

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе. Усл. печ. л. 1,0.

Заказ №155. Тираж 100 экз.

Е-mail: office@pguas.ru; www.pguas.ru

отпечатано в ООО «Интеллект-сервис».

440028, г.Пенза, ул. Беляева, 14а