

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФГБОУ ВПО «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

*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**

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
советник РААСН, профессор,  
доктор технических наук  
Е.В. Королев

Москва 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СВОЙСТВА СЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. НАНОТЕХНОЛОГИЯ В СТРОИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ.....	10
1.1. Сера и ее свойства. ....	10
1.2. Закономерности структурообразования и свойства серных строительных материалов.....	14
1.3. Технология наномодифицирования строительных материалов.....	20
Выводы.....	29
ГЛАВА 2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	32
2.1. Цель и задачи исследования.....	32
2.2. Применяемые материалы и их характеристики.....	32
2.3. Методы исследования и аппаратура.....	38
2.4. Методика изготовления образцов наномодифицированных серных вяжущих веществ.....	42
2.5. Статистическая оценка результатов измерений.....	43
2.5.1. Оценка погрешности в косвенных измерениях.....	43
2.5.2. Аппроксимация экспериментальных данных.....	44
ГЛАВА 3. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ.....	45
3.1. Декомпозиция системы качества наномодифицированных серных вяжущих веществ.....	45
3.2. Выделение и ранжирование управляющих факторов.....	51
3.3. Теоретические основы выбора дисперсных фаз.....	56
Выводы.....	63
ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ.....	65
4.1. Структурообразование наномодифицированных серных вяжущих веществ.....	65
4.2. Технологические свойства.....	88
4.3. Средняя плотность и пористость.....	93
4.4. Прочность.....	100
Выводы.....	117

ГЛАВА 5. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ.....	121
5.1. Водопоглощение и водостойкость.....	121
5.2. Химическая стойкость.....	137
5.3. Теплопроводность.....	144
5.4. Сопротивление удару и истираемость.....	148
5.5. Многокритериальная оптимизация состава наномодифицированных серных вяжущих веществ.....	153
Выводы.....	164
ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ.....	166
6.1. Принципиальная технологическая схема изготовления.....	166
6.2. Техничко-экономическое обоснование.....	169
6.3. Промышленное внедрение.....	172
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	174
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	180
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	199

## ВВЕДЕНИЕ

**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 серного 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, заключающийся 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 м<sup>2</sup>. 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 образовательной 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 изготовления наномодифицированных серных вяжущих веществ на наполнителях различной химической активности.

# ГЛАВА 1. СВОЙСТВА СЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. НАНОТЕХНОЛОГИЯ В СТРОИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

## 1.1. Сера и ее свойства

Серные композиционные материалы (ССМ) относятся к специальным видам строительных материалов, при изготовлении которых в качестве вяжущего используются техническая сера в любой торговой форме (порошкообразная, жидкая, комовая, полимерная и другие виды) и/или серосодержащие отходы (содержание серы не менее 30 %; при меньшем содержании серы отходы обогащают технической серой). Серные композиционные материалы, как правило, имеют композитную структуру, которая определяется границами раздела фаз «сера – дисперсная фаза». Поэтому получают серные композиты путем смешения расплавленной серы с наполнителем, заполнителями и специальными добавками [1...3, 12, 13...82]. Сера с некоторыми добавками, снижающими вязкость, используется только при пропитке строительных изделий с целью повышения их эксплуатационной стойкости [1].

Сера, вследствие высокой способности ее атомов соединяться друг с другом с образованием кольцевых или цепных молекул, имеет большое число различных аллотропных модификаций. Как правило, физические и химические свойства образцов серы (серных отливок) в значительной степени определяются ее аллотропным составом [2...5, 83...87].

Наиболее стабильными аллотропами твердой серы являются ромбическая, моноклинная и полимерная сера. При обычной температуре устойчива ромбическая сера  $S_{\alpha}$ , кристаллы которой имеют форму октаэдров. При температурах выше  $95,6^{\circ}\text{C}$  устойчива моноклинная сера  $S_{\beta}$ , которая плавится при  $119,3^{\circ}\text{C}$ . Ее кристаллы имеют форму длинных иглообразных призм. Переход одной из этих форм в другую происходит со временем. На интенсивность этого процесса значительное влияние оказывает температура.

Жидкая сера содержит три аллотропические модификации ( $S_{\lambda}$ ,  $S_{\mu}$  и  $S_{\pi}$ ), количественное содержание которых зависит от температуры расплава. Обычно  $S_{\mu}$  и  $S_{\pi}$  не различаются (отличия заключаются в организации сворачивания молекул серы), поэтому они обозначаются  $S_{\mu}$ . При быстром охлаждении перегретого расплава серы (при температуре более  $160^{\circ}\text{C}$ ) образуется коричнево-желтая вязкоэластичная масса, которая получила название пластической или полимерной серы. Такая сера содержит  $S_{\lambda}$ , растворимую в сероуглероде, и  $S_{\mu}$ , которая в серо-

углероде нерастворима. При 115 °С расплавленная сера содержит 3,6 %, при 170 °С – 13 %, при 220 °С – 32 % и при 445 °С – 37 % нерастворимой формы  $S_\mu$  [1].

При обычных температурах сера модификации  $S_\mu$  превращается в  $S_\lambda$ , которая со временем переходит в ромбическую серу. Скорость перехода полимерной серы в другие аллотропные формы составляет около 7 % в месяц.

Модификации серы  $S_\alpha$ ,  $S_\beta$  и  $S_\lambda$  состоят из восьмичленных циклов  $S_8$ , изолированных и неплюских. Атомы в молекуле  $S_8$  связаны ковалентно. Средняя энергия связи S–S составляет около 263 кДж/моль, энергия диссоциации – около 138 кДж/моль. Сера  $\mu$ -модификации состоит из нерегулярно расположенных зигзагообразных цепей. В жидкой сере наряду с молекулами  $S_8$  образуются также частицы, в которых количество атомов серы варьируется от 4 до 20 .



Рисунок 1.1 – Зависимость плотности серы от температуры

Плотность различных модификаций серы при 20 °С составляет:  $S_\alpha$  – 2070 кг/м³,  $S_\beta$  – 1960 кг/м³,  $S_\mu$  – 1920 кг/м³. Плотность жидкой серы уменьшается при повышении температуры (рисунок 1.1). Анализ данных рисунка 1.1 показывает, что влияние температуры на плотность серы и ее расплава можно объяснить только изменением аллотропного состава. Так, если нагревать серу, состоящую

преимущественно из  $\alpha$ -модификации и не изменяющейся аллотропный состав с повышением температуры то закономерность изменения ее плотности будет описываться уравнением:

$$\rho_s = 1900,8 - 0,8163T .$$

Однако рассчитанные значения плотности не соответствует наблюдаемым экспериментальным данным по плотности расплава серы. С другой стороны, при экстраполяции данных по плотности расплава серы на ее плотность при температуре 20 °С, получим значение существенно меньше плотности устойчивой модификации серы.

При температуре 159,4 °С почти все свойства жидкой серы (плотность, поляризуемость, сжимаемость, электропроводность, поверхностное натяжение и другие) претерпевают изменения. Наиболее значительное изменение претерпевает вязкость (таблица 1.1). Такое аномальное изменение вязкости также связано с изменением молекулярного строения серы.

Таблица 1.1 – Вязкость расплава серы

	Температура, °С			
	117	155	187	400
Вязкость, Па·с	0,011	0,0065	93,3	0,16

Коэффициент линейного термического расширения ромбической серы в интервале температур 0...97 °С составляет  $(4,6...20,6) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Твердость элементарной серы по шкале Мооса – 1,5...2,5, предел прочности при сжатии – 12...22 МПа. Она обладает малой электро- и теплопроводностью.

В работе [2] представлены теоретические расчеты основных механических свойств кристалла серы, которые проведены были не только с целью определения теоретической прочности серы, модуля упругости, деформативности, но и базовых значений некоторых констант, в частности, энергии испарения. Указанный параметр используется во многих методиках, направленных на установление термодинамических свойств серы и ее расплавов, например, параметра растворимости, диаграмм растворимости, определения характеристик модификаторов серы и т.д.

Расчет базовых механических свойств и термодинамических параметров проводился с применением потенциала Леннарда – Джонса:



$$U(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}},$$

где  $U(r)$  – энергия взаимодействия между двумя структурными элементами (в данном случае молекулами серы);  $A$ ,  $B$  – константы;  $r$  – расстояние между структурными элементами.

Установление значений константа  $A$  и  $B$  проводится при условиях:

$$\frac{dU(r)}{dr} = 0;$$

$$U(r_0) = U_0,$$

где  $U_0$  – максимальная энергия связи между двумя молекулами серы (глубина потенциальной «ямы»);  $r_0$  – расстояние между молекулами серы, обеспечивающая максимальную энергию связи.

В соответствии с имеющимися экспериментальными данными по зависимости плотности и теплоемкости серы от температуры установлены значения констант  $A$  и  $B$ :

$$A = 2U_0 r_0^6; \quad B = U_0 r_0^{12},$$

где  $u_0$  – энергия сублимации одной молекулы серы;  $r_0$  – термофлуктуационный радиус молекулы серы, рассчитываемый по формуле

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{3V_0}{4\pi}},$$

здесь  $V_0$  – термофлуктуационный объём, равный:

$$V_0 = \frac{M_s}{N_A \rho_s},$$

где  $M_s$  – молярная масса циклооктасеры;  $N_A$  – постоянная Авогадро;  $\rho_s$  – плотность серы, определённая по геометрическим параметрам кристаллической решётки ( $a=10,46\text{Å}$ ,  $b=12,87\text{Å}$ ,  $c=24,49\text{Å}$ ,  $\rho_s = 2067,41 \text{ кг/м}^3$ ), равные:

$$A = 8,01 \cdot 10^{-76}; \quad B = 9,69 \cdot 10^{-133}.$$

Дальнейшие расчеты показали, что бездефектный кристалл серы обладает следующими свойствами:

- теоретическая прочность  $\sigma_T = 664 \text{ МПа}$ ;
- модуль упругости  $E_y = 6,63 \text{ ГПа}$ ;
- коэффициент деформативности  $\varepsilon = 0,11$ ;
- энергия испарения  $E_{\text{исп}} = 99,71 \text{ кДж/моль}$ .

Сопоставление значений фактической прочности образцов серы с вычисленной теоретической прочностью (соотношение  $\sigma_T/R = 30\dots55$ ) указывает на существенную роль поверхностных дефектов, внутреннего деформативного состояния, возникающего от температурной предыстории, и плотности структуры образцов (технологические дефекты), устранение которых возможно посредством формирования аморфно-кристаллической мелкозернистой структуры серы, образующейся в результате реализации физического и физико-химического методов модифицирования серы.

При 280 °С она горит в кислороде, а при 360 °С – на воздухе с образованием  $SO_2$  и  $SO_3$ .

Сера реагирует со многими органическими соединениями. В реакции с насыщенными углеводородами протекает их дегидрирование. Реакция серы с олефинами имеет большое практическое значение, так как ее используют для вулканизации каучука.

Сера является гидрофобным веществом, в воде она практически нерастворима. Хорошо растворяется сера в сероуглероде и скипидаре. Чистая сера не ядовита.

## 1.2. Закономерности структурообразования и свойства серных строительных материалов

Свойства и аллотропный состав серы, зависящие от температурной предыстории и условий получения материала [2, 3], определяют показатели эксплуатационных свойств серных строительных материалов [3...12]. Кроме того, существенное влияние на процесс структурообразования и свойства таких материалов оказывают рецептурные и технологические факторы, варьируя которые, можно получить строительный материал с заданным комплексом свойств.

**Структурообразование.** Серные строительные материалы являются типичными дисперсными системами, полученными на основе маловязкого расплава серы и дисперсных фаз. Поверхностная активность дисперсных фаз и взаимодействия на границе раздела фаз создают условия для структурных преобразований в композитной дисперсной системе: протекают процессы, оказывающие влияние как агрегативную, так и на седиментационную устойчивость [11, 88...91]. При условии наличия нескомпенсированной поверхностной энергии (часто указанное свойственно для лиофобных дисперсных

систем) образуются флокулы (или кластеры по терминологии полиструктурной теории композиционных материалов) – скопления частиц дисперсной фазы (наполнителя), разделенные тонкими прослойками серы – оказывающие значительное влияние на реологические свойства смеси и эксплуатационные свойства композиционных материалов. При этом флокулы отличаются от агрегатов – закапсулированных в сере частиц дисперсной фазы, не смоченной вяжущим.

На эксплуатационные свойства серных материалов существенное влияние оказывает однородность распределения частиц дисперсной фазы [1...4, 8...11]. Рядом исследователей [4, 5, 7...10] с помощью метода рентгенофазового анализа изучена структура и фазовый состав продуктов, образующихся на границе раздела фаз «сера – дисперсная фаза». Сера в расплавленном состоянии химически взаимодействует с большинством порообразующих минералов наполнителей. Образующиеся продукты реакций оказывают существенное влияние на эксплуатационные свойства ССМ. При этом практически не оказывают влияние на кристаллическую структуру серы и в условиях неравномерного твердения материала наполнители не являются центрами ее кристаллизации [1...4, 8...10]. Причем количество образующихся продуктов зависит от дисперсности наполнителя. Очевидно, что с повышением удельной поверхности количество образующихся продуктов также возрастает.

Введение модифицирующих добавок снижает интенсивность протекания химических реакций на границе раздела фаз и способствует формированию плотной мелкокристаллической структуры [2, 3].

Таким образом, на процессы формирования структуры серных композиционных материалов значительное влияние оказывают однородность распределения частиц дисперсной фазы, интенсивность физико-химических взаимодействий на границе раздела фаз «сера – дисперсная фаза», химическая активность порообразующих минералов, а также внутренние напряжения, возникающие при охлаждении материала.

**Технологические свойства.** Значительное влияние на строение ССМ (особенно при использовании грубодисперсных материалов) оказывает подвижность (удобоукладываемость) смеси, зависящая от содержания и вязкости расплава серы, вида, количества, удельной поверхности наполнителей и заполнителей, вида и концентрации модифицирующих добавок.

В работах [1...11] показано, что технологические свойства смесей на основе расплава серы можно регулировать, изменяя вид и количество модифицирующей добавки, вид и дисперсность наполнителя, степень наполнения материала, температуру компонентов при их совмещении, способ и условия изготовления материала. В указанных работах также показано, что существенное влияние на подвижность серных материалов оказывают физико-химические взаимодействия, происходящие на границе раздела фаз «сера – наполнитель».

Исследователями [8, 9] установлено, что при постоянной толщине вяжущего  $h$  уменьшение удельной поверхности наполнителя  $S_{уд}$  приводит к снижению энергии, затрачиваемой на перемещение частиц  $E_{\Sigma}$ , и, следовательно, к уменьшению предельного напряжения сдвига  $\tau$ :

$$E_{\Sigma} = A \cdot \left(1 + \frac{h}{d_f}\right)^{-1}, \quad \tau = a \cdot \left(\frac{h}{d_f}\right)^{-b}, \quad (1.1)$$

где  $A$  – константа;  $a$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты, вычисляемые по зависимости  $\tau = f(v_f)$ .

Соотношение  $h/d_f$  определяет степень наполнения материала

$$\frac{h}{d_f} = \sqrt[3]{\frac{\eta}{v_f}} - 1, \quad (1.2)$$

которая оказывает очевидное влияние на  $E_{\Sigma}$  и  $\tau$

$$E_{\Sigma} = A \cdot \sqrt[3]{\frac{v_f}{\eta}}, \quad \tau = a e^{b v_f}, \quad (1.3)$$

где  $\eta$  – предельная плотность упаковки частиц наполнителя;  $v_f$  – объемная степень наполнения;  $a$  – константа;  $b$  – коэффициент, учитывающий влияние физико-химических свойств наполнителя.

Справедливость представленных зависимостей подтверждена на серных материалах, изготовленных на различных химически активных и инертных наполнителях (барит, отход стекольной промышленности (ПМО), оксид свинца, ферроборовый шлак, сажа, ангидрит, кварцевый песок, фториды кальция и магния) [1...4, 8...11].

Эффективным технологическим приемом, позволяющим регулировать реологические свойства смесей серных материалов, а также физико-механические свойства затвердевших композитов, является введение различных модифици-

рующих добавок [1...11]. Установлено, что модифицирующие добавки оказывают строго индивидуальное действие на подвижность серных материалов.

**Средняя плотность и пористость.** Рецептурными факторами, оказывающими доминирующее влияние на среднюю плотность и пористость серных материалов, являются: вид, количество и удельная поверхность наполнителя, вид и концентрация модификаторов, интенсивность процессов, происходящих на границе раздела фаз, а также технология изготовления и уплотнения [1...4, 8...11].

Использование наполнителей с более высокой удельной поверхностью вследствие воздухововлечения при перемешивании приводит к закономерному снижению средней плотности [9].

В работах [92, 93] разработана методика определения общей пористости серных строительных материалов, а в работах [1...4] предложен метод прогнозирования пористости и средней плотности.

Установлено, что зависимость пористости серных материалов от степени наполнения на инертных наполнителях описывается функцией (1.4), на химически активных – зависимостью (1.5) [2, 3, 11]:

$$\Pi = a + bv_f + cv_f^2, \quad (1.4)$$

$$\Pi = \frac{a + bv_f}{1 + cv_f + dv_f^2}, \quad (1.5)$$

где  $a, b, c, d$  – эмпирические коэффициенты.

Введение добавок, повышающих подвижность смеси, как правило, способствует незначительному увеличению средней плотности серных материалов (до 5 %), следовательно, равновеликому снижению пористости [8, 10].

**Механические свойства.** Одним из основных эксплуатационных свойств, определяющих область применения серного материала, является его прочность. Прочность серного бетона зависит от прочности и содержания его составляющих, интенсивности физико-химических взаимодействий, происходящих на границе раздела фаз, технологии приготовления, формования и т.д.

Прочность серного бетона снижается с увеличением содержания наполнителя, что связано с закономерным уменьшением содержания наиболее высокопрочного компонента бетона – серного вяжущего вещества, получаемого совмещением серы, наполнителя и модифицирующих добавок [1, 3, 11].

Первостепенным структурообразующим фактором является содержание наполнителя, введение которого приводит к изменению прочности серного вяжущего

щего. Зависимости прочности серного вяжущего от степени наполнения имеют экстремальный характер [8...10].

Экстремальный характер изменения прочности серных материалов при введении наполнителя показывает, что на качество их структуры оказывают влияние несколько структурообразующих процессов, которые условно могут быть разделены на «конструктивный»  $f_k$  и «деструктивный»  $f_d$  [9]:

$$R_{см} = \frac{f_k}{f_d} = \frac{a + bv_f}{1 + cv_f + dv_f^2}, \quad (1.6)$$

где  $a, b, c, d$  – эмпирические коэффициенты.

На прочность оказывают влияние также и индивидуальные физико-механические свойства наполнителя и прочность контакта на границе раздела фаз «серы – наполнитель» [2, 3, 11]. Вид и концентрация добавки также оказывают значительное влияние на прочность материала [8...10].

**Химическая стойкость.** В процессе эксплуатации в агрессивных средах свойства серных материалов претерпевают значительные изменения. По интенсивности изменения свойств можно судить об устойчивости материала по отношению к среде воздействия.

Многочисленными исследованиями [5, 7...10, 94] установлено, что стойкость серных композитов в жидких агрессивных средах зависит от глубины проникновения ее в структуру материала.

Процесс массопоглощения из-за гидрофобности серы протекает медленно, что приводит к возникновению градиента влажности и связанных с ним внутренних напряжений, которые являются одной из причин снижения прочности материала [7...10]. Кинетика водопоглощения описывается зависимостью вида:

$$W_m = a \cdot (1 - e^{-b\tau}), \quad (1.7)$$

где  $a, b$  – эмпирические коэффициенты.

Водопоглощение серных композитов зависит от ряда факторов: содержания серы, вида наполнителя и степени наполнения, вида и концентрации модифицирующих добавок и др.

Испытания образцов в водонасыщенном состоянии показали, что их прочность снижается. Коэффициент водостойкости серных строительных материалов определяется, в основном, теми же факторами, что и водопоглощение.

Вид и количество наполнителя также оказывают влияние на водостойкость серных материалов. Серные композиты, изготовленные на кварцсодержащих

наполнителях (кварцевой, андезитовой и диабазовой муке), значительно снижают прочность после 90 суток экспозиции в воде [7...10].

Введение модифицирующих добавок оказывает влияние на стойкость серных композитов в воде. Так, введение парафина и стеариновой кислоты в серные материалы приводит к незначительному повышению водостойкости, а добавление керосина, барита и тиокола незначительно снижает этот показатель [2, 3, 8, 11].

На стойкость серных материалов в других агрессивных средах оказывают влияние те же факторы, что и на водостойкость. Кроме того, стойкость серных материалов зависит от концентрации растворов кислот, солей, щелочей, их температуры и продолжительности экспозиции материала в агрессиях. Известно, что коэффициент химической стойкости ССМ в различных средах (растворах солей, кислот и нефтепродуктах) составляет 0,3...0,8 [5, 8...10, 94].

Стойкость ССМ в агрессивных средах также можно повысить с помощью модифицирующих добавок. Так, например, Н.В. Личман [95] показано, что модифицирование серного бетона дициклопентадиеном приводит к значительному повышению стойкости в солевых (0,90...0,98), кислых (0,78...0,90) и органических (0,95...0,98) средах. Аналогичное положительное влияние модификаторов установлено в работах научной школы А.П. Прошина [2...12].

В работах [66, 70, 71, 75, 76, 78, 79] предложено модифицировать поверхность наполнителя с помощью аппретирующих добавок. В качестве аппрета были опробованы керосиновые растворы жидких каучуков. Такие аппреты фактически являются прекурсорами для изготовления строительных изделий и конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия агрессивных сред, разработан состав серного вяжущего [66], включающий следующие компоненты: серу (53,09...53,21 %), кварцевую муку с удельной поверхностью 180 м<sup>2</sup>/кг (45,31...45,41 %), керосин (1,07...1,06 %) и полибутадиеновый олигомер марки ПБН (0,53...0,32 %). Физико-технические характеристики полученного материала: предел прочности при сжатии – 45,70...50,11 МПа, предел прочности при изгибе – 16,64...18,16 МПа, водопоглощение через 90 суток экспозиции – 0,19...0,23 %, коэффициент водостойкости – 1,00...0,98, коэффициенты стойкости в 5 %-ых растворах соляной кислоты и гидроксида натрия после 90 суток экспозиции, соответственно, 1,10...0,98 и 1,00...1,05.

В работах [66, 70, 71, 75, 76, 78, 79] приведены результаты исследования свойств коррозионно-стойких серных строительных материалов, полученных на основе сырьевой смеси, состоящей из серы, кварцевого наполнителя с удельной

поверхностью 180...420 м<sup>2</sup>/кг, керосина и олигобутадиена марки СКДН-Н. По мнению авторов [98], введение керосина обеспечивает формирование аморфно-кристаллической структуры серы, устойчивой к эксплуатационным воздействиям, а добавление синтетического каучука позволяет создать на поверхности кварцевого наполнителя защитный слой вулканизата, предотвратить взаимодействие наполнителя с серой и образование водорастворимых сульфидов. Кроме того, слой вулканизата обеспечивает практически свободную термическую усадку оболочки серы и создает предпосылки для формирования кристаллической структуры серы в равновесных условиях. Авторами [98] был научно обоснован и экспериментально подтвержден выбор компонентов для получения коррозионно-стойких серных композиционных материалов, предложена технология аппретирования поверхности частиц наполнителя, разработаны составы и технология изготовления серных композитов на аппретированном наполнителе, а также установлены закономерности влияния основных рецептурно-технологических факторов (удельная поверхность наполнителя, продолжительность изотермической выдержки серной композиции, количество аппрета и др.) на их структуру, физико-механические и эксплуатационные свойства.

Таким образом, стойкость серных композитов определяется, в основном, структурой серного вяжущего, а именно: формирование мелкокристаллической структуры серы приводит к повышению устойчивости материала к воздействиям агрессивных химических сред и физических факторов. Существенное повышение показателей эксплуатационных свойств серных композитов на кварцевом наполнителе достигается посредством его модифицирования (аппретирования) растворами каучука СКДН-Н в керосине.

### **1.3. Технология наномодифицирования строительных материалов**

Нанотехнология по сравнению с традиционными технологиями имеет очевидные преимущества. Предполагается, что внедрение новой технологии обеспечит снижение материало- и энергоемкости различных производств, ликвидирует ручной труд и технологический брак. В сущности это предопределяет существенные изменения в мировой экономике [96].

Можно утверждать, что нанотехнология реализует принцип 100%-го к.п.д. при минимуме затрат, характерный, в частности, для живых организмов.



Термин «нанотехнология» применяется к областям деятельности, связанным с получением, исследованием и использованием частиц металлов и других веществ, размерами менее 100 нм. Такие частицы могут быть получены методами взрыва, плазмохимии и конденсацией при реакциях в газовой среде и в растворах электролитов (аэросилы, гели, золи, кластеры, коллоидные металлы, ультрадисперсные частицы и др.) [97].

Профессор Г. Глейтер и независимо от него профессор И.Д. Морохов ввели представления о нанокристаллах, нанокристаллических материалах и т.д. [98]

Для создания положительного восприятия нанотехнологии были разработаны и приняты стандарт Е 2456-06 «Терминология в нанотехнологии» и Европейская программа «Стратегия развития нанотехнологии до 2015 года в секторах: материалы, здоровье и медицинские системы, энергия».

В стандарте Е 2456-06 приводится классификация дисперсных систем по размеру:

1) агломерат (agglomerate) – группа частиц, объединенных относительно слабыми силами (например, Ван-дер-ваальсовыми или капиллярными), которые могут ослабляться, особенно в малых частицах, например, после обработки;

2) агрегаты (aggregate) – совокупность индивидуальных частиц, объединенных прочными связями (например, металлические, сплавленные или обожженные частицы);

3) дисперсные частицы (fine particle) – однородные частицы с размерами 0,1...2,5 мкм (100...2500 нм);

4) наночастицы (nanoparticle) – частицы, имеющие, по крайней мере, в одном направлении размер 1...100 нм и проявляющие связанные с размером переходные свойства.

В соответствии с указанным стандартом объектами нанотехнологии являются материалы с размерами 1...100 нм, обладающие уникальными свойствами, отличающимися от макрочастиц.

Европейская программа «Стратегия развития нанотехнологии до 2015 года в секторах: материалы, здоровье и медицинские системы, энергия» (NRM) направлена на развитие нанотехнологии в трех областях: материалы; здоровье и медицинские системы; энергия. Развитие этой программы предполагается в 7-ой рамочной Программе (FP7).

Наночастицы различаются строением: имеются частицы в виде хлопьев, сфер, древовидных форм и т.д. Форма строения зависит от вида материала

частицы: металлические и наночастицы из оксидов металлов имеют сферическую форму; силикатные наночастицы имеет форму хлопьев с размерами в двух из направлений в диапазоне 100...1000 нм.

Классически [99] нанотехнология определяется как технология объектов, размеры которых порядка  $10^{-9}$  м (атомы, молекулы); включает атомную сборку молекул, новые методы записи и считывания информации, локальную стимуляцию химической реакций на молекулярном уровне и др. При этом технологические процессы, в которых протекают химические реакции, не являются нанотехнологией [100].

Существуют также другие определения [101, 102]. Например, нанотехнология – это набор технологий или методик, основанных на манипуляции с отдельными атомами или молекулами (то есть методик регулирования структуры и состава вещества) в масштабах 1...100 нм [101].

Для четкого понимания нанотехнологии рассмотрим концепции обработки вещества и создания проектируемых изделий [101]. Эти концепции принято условно называть технологиями «сверху – вниз» и «снизу – вверх».

Технология «сверху – вниз» (или объемная технология [103]) основана на уменьшении размеров физических тел (или структурных объектов) механическим или другим способом до микроскопических размеров. В настоящее время по указанной технологии (фотолитография) можно осуществлять микрообработку с точностью до 100 нм.

Технология «снизу – вверх» (или механосинтез [103]) заключается в сборке создаваемой «конструкции» непосредственно из элементарных элементов (атомов, молекул, структурных фрагментов биологических клеток и т.п.). Для обеспечения механосинтеза необходим наноманипулятор, способный захватывать отдельные атомы и молекулы и манипулировать ими в радиусе до 100 нм. Управление наноманипулятором осуществляется макроЭВМ или наноЭВМ, встроенной в робота-сборщика (ассемблера).

Зондовая микроскопия, с помощью которой производят перемещение отдельных молекул и атомов, ограничена в диапазоне действия, а процедура сборки объектов из молекул из-за наличия интерфейса «человек – компьютер – манипулятор» не может быть автоматизирована на наноуровне [101, 103].

Основными особенностями наночастиц являются: очевидный признак – размер до 100 нм и принципиально значимый – изменение свойств вещества частицы с изменением ее размера. Очевидно, что активно изменяются поверх-

ностные свойства, величину которых можно оценить по величине удельной поверхностной энергии. В основу модели расчета величины поверхностной энергии положим естественное наличие не скомпенсированных связей на границе раздела фаз [2, 104, 105]. При этом учитываются только атомы, расположенные на поверхности частицы. Вычисление величины удельной поверхностной энергии предлагается [105] проводить по формуле:

$$U_s = \frac{(U_{\text{св}} - RT)}{d_f^2} \frac{1}{6M} [d_f^3 - (d_f - 2a_p)^3] \rho_f N_a,$$

где  $U_{\text{св}}$  – энергия связи;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $M$  – молярная масса;  $\rho_f$  – плотность вещества;  $d_f$  – диаметр частицы;  $a_p$  – постоянная кристаллической решетки;  $N_a$  – постоянная Авогадро.

Расчеты показывают, что с уменьшением размера частиц доля «поверхностных» атомов заметно возрастает при размере частиц менее 100 нм.

Это приводит к существенному уменьшению поверхностной энергии частиц. При сохранении характера взаимодействия на границе раздела фаз ( $\sigma_{\text{жт}} = \text{const}$ ) уменьшение размеров частиц приводит к улучшению смачивания; зависимость  $U_s = f(d_f)$  можно разбить на три участка: участок I (размеры частиц  $d_f \geq 1$  мкм) – поверхностная энергия не зависит от размера частиц, краевой угол смачивания  $\theta = \theta_0$ ; участок II ( $10 \leq d_f \leq 1000$  нм) – поверхностная энергия уменьшается на 2...3%,  $\theta < \theta_0$ ; участок III ( $1 \leq d_f \leq 10$  нм) –  $\Delta U_s = 20...25\%$ ,  $\theta \ll \theta_0$ .

Для нанотехнологии свойственны мифы и заблуждения [106...110]. В нанотехнологии строительных материалов также имеются заимствованные и собственные заблуждения, которые порождают проблемы ее понимания и применения.

Условный размерный диапазон нанотехнологии (1...100 нм) широк и требует уточнения размеров нанообъектов, при которых проявляется размерный эффект [108, 111...113]. Важно также понимать физическую причину возникновения размерного эффекта. Она заключается в следующем. Все законы физики и химии являются статистическими, т.е. проявляющиеся точно только на большом количестве атомов или молекул. При этом не все атомы и молекулы обладают требуемыми характеристиками для выполнения рассматриваемого закона (например, ориентации дипольных молекул в магнитном поле). Число таких атомов или молекул пропорционально:

$$n \approx \sqrt{N}$$

(где  $N$  – общее количество атомов или молекул), а относительная доля с увеличением  $N$  уменьшается:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{N}}{N} \rightarrow 0.$$

Это означает, что для больших групп атомов или молекул законы выполняются полностью и их отклонение незначительно или неопределимо, а для небольших групп (нанообъектов) отклонение от закона существенно и его величина возрастает с уменьшением объекта (рисунок 1.2, а). Причем направленность отклонения не регулируется.

Существует два подхода к определению верхней границы размеров нанотехнологии: феноменологический и структурный [108, 111]. Они предполагают определение относительного количества атомов на поверхности объекта (феноменологический подход) или количества ненасыщенных связей периферийных атомов (структурный подход).

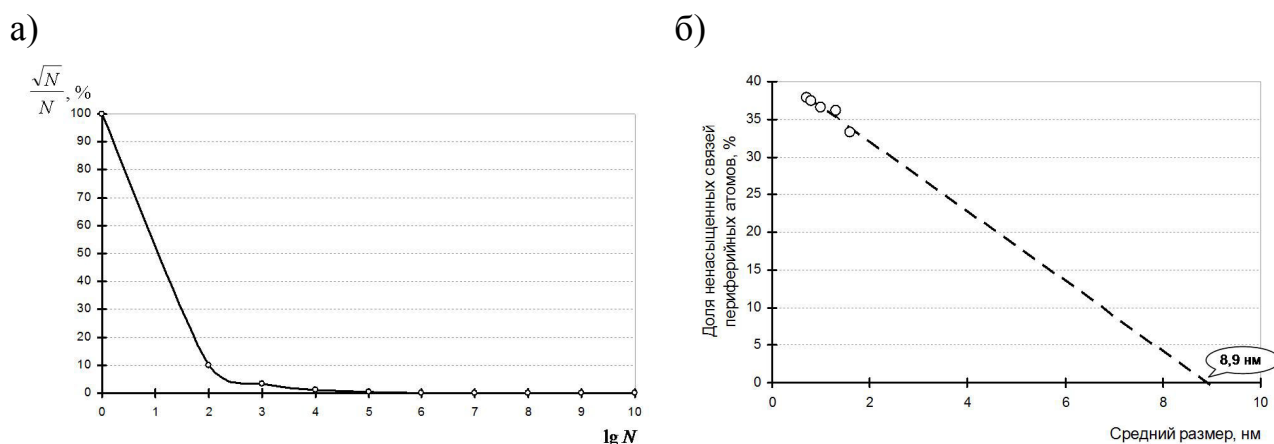


Рисунок 1.2 - Определение верхней границы размера нанообъектов [117]

Проведем расчет соотношения количества атомов, располагающихся на поверхности нанообъекта, и в его объеме. Количество атомов на поверхности равно:

$$N_s = a_g \left( \frac{L}{a_0} \right)^2,$$

где  $L$  – линейный размер нанообъекта;  $a_0$  – эффективный размер атома;  $a_g$  – геометрический фактор нанообъекта.

Количество атомов в объеме нанообъекта равно:

$$N_V = \left( \frac{L}{a_0} - 2 \right)^3.$$

Сопоставимые количества атомов на поверхности и в объеме достигается при  $L/a_0=10$  или при  $N = 1000$ . Аналогичные результаты получаются при структурном подходе (рисунок 1.2, б) [114, 115].

Таким образом, существенные размерные эффекты можно наблюдать только при размерах нанобъектов менее 10 нм. Однако частицы такого размера сохраняют активность микро- и миллисекунды, а обеспечение их агрегативной устойчивости требует проведение специальных мероприятий (охлаждение до низких температур 50-100 К и/или применение специальных веществ и т.д.) [115]. Отсюда очевидно, что синтез материалов на основе таких нанобъектов в настоящее время может быть реализован только на весьма ограниченном перечне веществ (например, углероде [114]) и их применение ограничено специальными приложениями.

Считается, что применение нанотехнологии позволит создать материалы, которые будут обладать высокой прочностью и малой средней плотностью. Эти два свойства связаны в показателе удельной прочности (единица измерения – [Дж/кг]) или в коэффициенте конструктивного качества  $K_f$  (единица измерения – [Па]). Прочность изотропного материала определяется количеством связей в единице объема  $N$  [116]:

$$R = \gamma f_c N^{2/3},$$

где  $\gamma$  – константа;  $f_c$  – прочность единичного контакта.

Используя линейную аппроксимацию между координационным числом и плотностью упаковки,  $R = f(N)$  в [117] представляется в виде

$$R = \gamma f_c \left[ 27,25 \left( \frac{\rho - \rho_m}{\rho_f - \rho_m} \right) - 13,95 \right]^{2/3}$$

(здесь  $\rho$  – плотность материала;  $\rho_f$ ,  $\rho_m$  – плотность структурного элемента и дисперсионной среды), из которого следует, что с увеличением плотности материала его прочность возрастает.

Автором [108] предполагается, что реализация сформулированной задачи возможна при организации направленных сотовых структур, аналогичных строению древесины. Элементами таких структур могут быть синтезированные наноуглеродные, алюмосиликатные и другие полые длинноразмерные структуры. При этом длина таких трубок должна быть сопоставима с геометрическими разме-

рами изделия. Кроме того, материал с такой структурой будет обладать выраженной анизотропией, так как прочность трубок будет существенно превосходить прочность контакта между ними. Обеспечение разнонаправленного расположения структурных элементов на несколько порядков усложнит технологический процесс изготовления материала [108].

В строительном материаловедении разработано множество способов управления структурообразованием композиционных материалов на молекулярном уровне, которые целесообразно рассматривать как наномодифицирование структуры строительных материалов с целью создания фрагментов структуры оптимального размера [2, 117...129].

Целесообразно выделить три направления в технологии наномодифицирования [2, 105]:

1) Изменение структуры воды, которая является равнозначным компонентом строительных материалов гидратного твердения. При этом достигается изменение скорости гидратации, морфологии новообразования и плотности структуры.

2) Изменение кристаллической и надмолекулярных структур. Это направление является общим для всех строительных композиционных материалов как гидратного твердения, так и для композитов на полимерных вяжущих.

3) Модифицирование кристаллической структуры. Последнее направление не является частным случаем второго направления, а направлено на разработку методов управления процессом перекристаллизации новообразований, т.е. во время или после гидратации вяжущего.

Все приведенные методы могут быть разделены по способу достижения результата на: физический, химический и физико-химический. Такие методы активации воды как добавление водорастворимых солей или органических соединений хорошо известны и их эффективность постоянно повышается с разработкой новых соединений или с созданием комплексных модификаторов. Механическая, магнитная или электромагнитная активация также ранее применялись, однако сильная зависимость от случайной совокупности трудно контролируемых факторов не позволяет широко применять указанные физические методы. Методом, который не применялся в строительном материаловедении, является физико-химический способ активации воды, а именно: магнитная обработка растворов электролитов или коллоидных растворов нанокремниевых структур с целью увеличения эффективности магнитной активации воды.

Во втором направлении также можно выделить физический и физико-химический способы управления кристаллическими и надмолекулярными структурами.

Широко известными методами являются введение химически инертных и активных ультрадисперсных наполнителей, а также органических соединений. Активно развиваются в настоящее время способы, основанные на добавлении нанокремниевых и железосодержащих модификаторов. Здесь целесообразно отметить работы А.Н. Пономарева [130], Ю.В. Пухаренко [131] и др. исследователей, показывающие эффективность введения нанокремниевых наносистем, также работы В.Н. Вернигоровой, Л.Б. Сватовской и др. по применению железосодержащих солей в материалах гидратного твердения (Л.Б. Сватовская применяет железосодержащие золи [132], а В.Н. Вернигорова – водорастворимые соли железа [125]). Нельзя оставить без внимания исследования В.П. Селяева и др. по структурообразованию полимерных материалов в электромагнитном поле. В этих работах доказано, что прочность полимерного композита может быть повышена до 40%.

Самостоятельным направлением являются способы, приводящие к синтезу наноструктур в объеме материала. Оно развивается в работах П.Г. Комохова [133] (золь-гель технология) и в трудах Е.М. Чернышова [134], В.С. Лесовика, В.В. Строковой [135] и др.

В работах [2, 108, 110, 112, 136...138] сформулированы приоритетные задачи, решение которых обеспечивает внедрение нанотехнологии в строительство, а именно:

- 1) Методика технико-экономического обоснования внедрения нанотехнологии.
- 2) Токсикологическое влияние нанообъектов на здоровье человека.
- 3) Оптимальная траектория наноструктурирования строительных материалов.

Медицинские исследования, проведенные с применением наночастиц (3D-объекты) различной природы (углеродные нанотрубки, фуллерены, наночастицы серебра и титана), на использовании которых базируются современные отечественные приложения нанотехнологии, показывают, что наночастицы могут попасть в организм человека различными путями: кишечнорастворимый тракт, органы дыхания и др. Причем негативные эффекты от попадания нанотрубок превосходят результаты воздействия асбеста и кристаллического кремнезема.

То же выявлено при использовании наночастиц титана и серебра [139]. Отсюда очевидно, что синтез наночастиц как самостоятельных объектов и являющихся продуктом может привести к серьезным экологическим проблемам и существенным экономическим расходам.

Для смешения и распределения модификаторов в среде-носителе часто используют ультразвуковую обработку, длительность которой не превышает 20...30 минут. Как правило, применяются стандартные ультразвуковые устройства, не позволяющие проводить подбор требуемых параметров ультразвука. Установление оптимальных режимов обработки обеспечивает не только диспергирование дисперсной фазы, но и проявление других нелинейных эффектов воздействия ультразвука на вещество, например, дегазация среды-носителя, разогрев, молекулярные преобразования и др. Специфичность взаимодействия наноразмерных модификаторов с веществом среды-носителя, а также их размер требуют тщательного анализа механизмов взаимодействия звуковой волны с веществом, условий передачи энергии объектам, находящимся в звуковом поле. В работах [108, 136] показано, что ультразвук не обеспечивает однородного распределения наноразмерных модификаторов даже для дисперсных фаз, смачивающихся средой-носителем (возникают различные силы притяжения). Разрушение агрегатов, состоящих из лиофобных частиц, требует значительных затрат энергии, передача которой посредством звукового поля затруднительна.

Применение вспомогательных веществ (например, поверхностно-активных веществ) целесообразно только в случае если они в основной среде-носителе будут удаляться с поверхности наночастиц [108, 110].

Фактически существует две траектории наноструктурирования и наномодифицирования строительных композиционных материалов [108]:

- 1) Введение в материал синтезированных нанообъектов.
- 2) Синтез нанообъектов в материале в процессе его изготовления.

Первая стратегия имеет очевидные преимущества, связанные с решением задачи стандартизации нанообъектов. Однако для широкого ее внедрения необходимо решить задачу однородного распределения нанообъектов в объеме материала. Некоторые обнадеживающие результаты показывает способ привития на поверхности нанообъектов функциональных групп, облегчающих совмещение с технологическими жидкостями [109]. При этом вопросы обращения с нанообъектами на этапе приготовления полуфабрикатов для модифицирования строительных материалов не решены. Также не решен вопрос устойчивости



технологического процесса производства многокомпонентных строительных материалов к случайному варьированию их рецептуры, что особенно актуально для материалов, содержащих нанообъекты.

Вторая траектория является предпочтительной, позволяющей решить практически все технологические и экологические задачи нанотехнологии. Сущность этой стратегии заключается в использовании реактивов (прекурсоров), которые полностью совмещаются с технологической жидкостью и способны в процессе изготовления материала претерпевать физические или химические преобразования и синтезировать наноразмерные объекты, участвующие в его структурообразовании.

Примеры реализации второй траектории приведены в работах зарубежных исследований, которые могут быть реализованы в строительстве [140-143]. Указанные результаты убедительно свидетельствуют о перспективности нанотехнологии для повышения качества строительных материалов.

### **Выводы**

1. Проведенный анализ физических и химических свойств серы указывает на перспективность ее использования в качестве термопластичного вяжущего для строительных материалов различного назначения. При этом при изготовлении и эксплуатации таких материалов необходимо учитывать особенности аллотропных превращений серы и химическую активность серы. Так, при нагревании более 160 °С происходит формирование полимерной модификации, которая с течением времени переходит в устойчивую при обычной температуре кристаллическую  $\alpha$  - модификацию, что сопровождается изменением плотности, а следовательно, объемными деформациями, оказывающими негативное влияние на внутреннее напряженное состояние. Такие же объемные преобразования происходят при переходе серы из жидкого состояния в твердое; при этом теоретическое изменение объема составляет 14,1 %. Кроме того, сера в расплавленном состоянии является весьма активным веществом, способным вступать в химическое взаимодействие со многими веществами, широко распространенными в строительной практике. Это может приводить к образованию растворимых соединений, снижающих показатели эксплуатационных свойств материала. Также сера легко окисляется: температура ее возгорания не превышает 280 °С, но она не ядовита, гидрофобна и является

фунгицидом. Это делает ее весьма привлекательной для решения задач строительства.

2. Рассмотрены особенности структурообразования серных композиционных материалов. Показано, что ключевое влияние на формирование качества таких материалов оказывает граница раздела фаз «сера – наполнитель». Влияние границы раздела фаз наблюдается на всех этапах формирования материала: на этапе смачивания расплавом серы поверхности дисперсной фазы, ее распределении в объеме материала, образовании поля внутренних напряжений при кристаллизации серы и при образовании на поверхности наполнителя химических соединений различной растворимости. Базовыми характеристиками дисперсных фаз при их выборе являются: смачиваемость, влияющая также на флокулообразование; химическая активность, т.е. наличие соединений, способных к химическому взаимодействию с серой.

3. Выявлены основные рецептурные факторы, влияющие на технологические и эксплуатационные свойства серных композиционных материалов.

Показано, что на структурно-чувствительные свойства ключевыми рецептурными факторами являются: дисперсность и содержание дисперсной фазы, ее механические, теплофизические и деформативные характеристики. Для свойств, характеризующих состояние материала и способность к эксплуатации в агрессивных средах: химическая активность и средняя плотность.

4. Показано, что существенным резервом повышения качества серных композиционных материалов является аппретирование дисперсной фазы (даже химически активной по отношению к сере) полимерными веществами (каучуками), претерпевающими в процессе изготовления материала физико-химические преобразования, способствующие предотвращению химического взаимодействия серы с дисперсной фазой и снижению внутренних напряжений.

5. Рассмотрены особенности нанотехнологии, представлены способы управления структурообразованием строительных материалов, реализующие принципы нанотехнологии, показаны базовые задачи, решение которых обеспечивает эффективное внедрение нанотехнологии в строительство.

Рассмотрены стратегии реализации нанотехнологии. Показано, что предпочтительной, позволяющей решить практически все технологические и экологические задачи нанотехнологии, является стратегия использования реактивов (прекурсоров), которые полностью совмещаются с технологической

жидкостью и способны в процессе изготовления материала претерпевать физические или химические преобразования и синтезировать наноразмерные объекты, участвующие в его структурообразовании.

## ГЛАВА 2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Цели и задачи исследования

**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.

### 2.2. Применяемые материалы и их характеристики

Для получения серных вяжущих веществ использовали:

- техническую серу, отвечающую требованиям ГОСТ 127–93;
- тальк технический (химический и дисперсный составы приведены в таблице 2.1 и на рисунке 2.1);
- ферроборовый шлак – отход металлургического производства Новолипецкого металлургического комбината (химический состав приведен в таблице 2.2, основные свойства – таблице 2.3 и на рисунке 2.2);

- глина Лягушёвского месторождения Пензенской обл. (химический состав приведен в таблице 2.4, гранулометрический состав исходной глины – на рисунке 2.3);
- каучук марки СКДН-Н, соответствующий ТУ 38.103551-82 (основные свойства приведены в таблице 2.5);
- керосин (ТУ 10227-86).

Таблица 2.1 – Основные характеристики талька (Finntalk M15)

Наименование показателей	Значение показателей
Химический состав:	
- SiO <sub>2</sub>	60,0
- MgO*	31,0
- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
- CaO	0,1
- FeO	2,2
- H <sub>2</sub> O	4,8
Плотность насыпная, кг/м <sup>3</sup>	1296 ± 68
Средняя плотность (плотность в куске), кг/м <sup>3</sup>	2730 ± 30
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	1000 ± 50
Влажность, %	0,67
Массовая доля прокалённого нерастворимого в соляной кислоте остатка, %	80
Потеря массы при прокаливании, %	10,2

Примечание. Mg частично замещен Al (до 2 %)

Выбор указанных дисперсных фаз обусловлен различием в их химическом составе и активности по отношению к сере. Так, в [1-4, 66, 126] показано, что кварцевый наполнитель является химически активным наполнителем, образующим на границе раздела фаз водорастворимые сульфиды кремния, ферроборовый шлак также вступает в химическое взаимодействие, однако образующиеся соединения не влияют на изменение показателей свойств в процессе эксплуатации. Закономерно предположить, что *тальк* и *глина* вследствие низкой температуры разложения силиката магния и алюминия (начало разложения для гидросиликатов магния – 600 °С [164], для гидросиликатов алюминия – 450...500 °С [165-167]) будет содержать повышенное количество кремнезема, который является по отношению к сере химически активным веществом, в качестве наполнителей, имеющих низкую активность, целесообразно выбрать *ферроборовый шлак*.



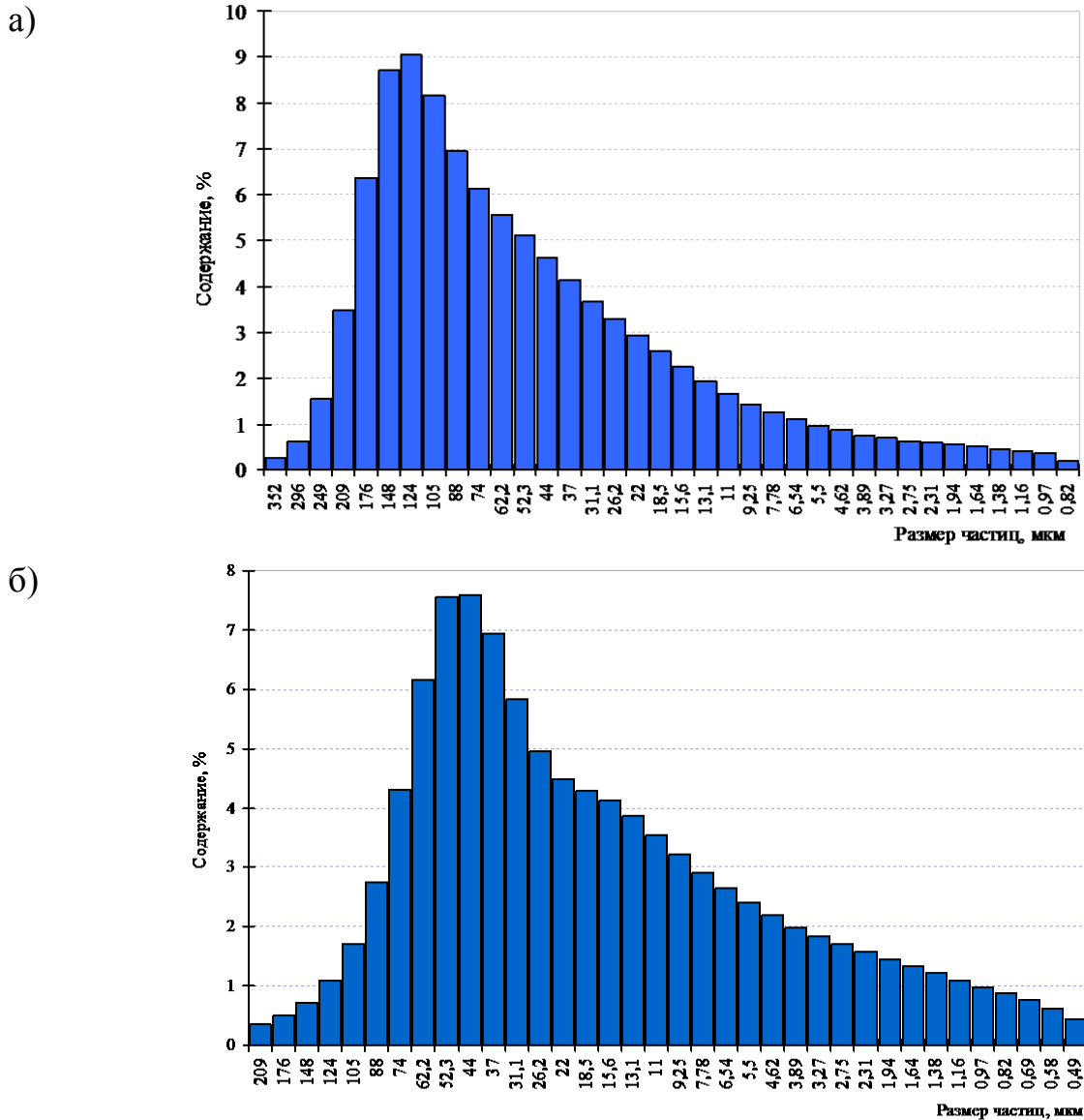
Химический состав указанного шлака приведен в таблице 2.2, а физические свойства – в таблице 2.3, гранулометрический состав – рисунок 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав ферроборového шлака, %

$Al_2O_3$	CaO	MgO	$B_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$
71,5	10,7	2,7	12,2	0,3	2,6

Таблица 2.3 – Некоторые характеристики ферроборového шлака

Средняя удельная поверхность, $m^2/kg$	Плотность, $kg/m^3$	
	насыпная	средняя
120	$1687 \pm 50$	$2950 \pm 50$
270	$1032 \pm 10$	



**Глины** – тонкодисперсные нецементированные осадочные горные породы, состоящие в основном из глинистых минералов.

К последним относятся каолинит  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  и близкие к нему по строению диккит и накрит; галлуазит  $(H_2O)_4[Al(Si_2O_5)(OH)_4]$ ; гидромусковит (иллит)  $K_x(H_2O)_x[Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_{2-x} \cdot (H_2O)_x]$ ; монтмориллонит и др. Все эти минералы обладают слоистой структурой [146...149].

К глинам относят породы, состоящие более чем на 50 % по массе из частиц размером до 0,01 мм. Главные химические компоненты –  $SiO_2$  (30-70 %),  $Al_2O_3$  (10-40 %) и  $H_2O$  (5-10 %); в меньших количествах содержатся  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CO_2$  и др. [146].

Химический состав глины Лягушёвского месторождения приведен в таблице 2.4, а гранулометрический состав – рисунок 2.3.

Таблица 2.4 – Химический состав глины Лягушёвского месторождения

$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	Химический состав, %						
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$SO_3$	п.п.п
618,4	67,92	11,38	9,75	3,91	1,24	0,04	10,67

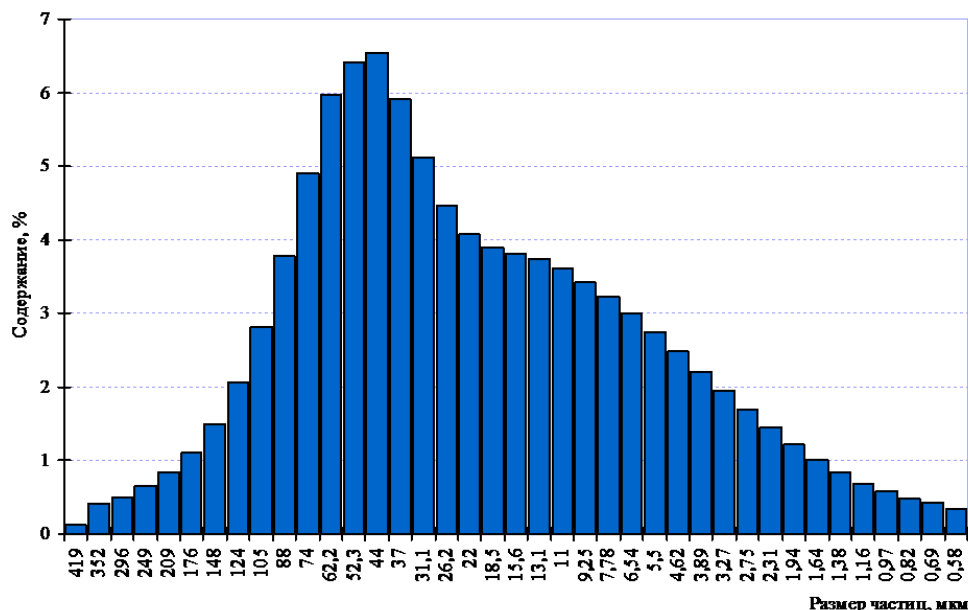


Рисунок 2.3 - Дисперсный состав глины Лягушёвского месторождения

Важнейшие характеристики глин – пластичность, воздушная и огневая усадки, пористость, огнеупорность, спекание, гигроскопичность и набухание, способность к сорбции, связующая способность, вспучивание, гидрофильность [147...150]. Пластичность глин увеличивается с ростом степени дисперсности и



количества глинистых минералов. Кроме того, она зависит от минералогического состава. Гигроскопичность и способность к набуханию определяются способностью глинистых минералов распадаться на мельчайшие частицы при смачивании их водой и другими жидкостями, что объясняется проникновением жидкостей между плоскостями кристаллической решетки. При этом слои минералов могут быть разделены практически любым количеством воды.

Способность к сорбции проявляется в поглощении не только воды, но и катионов, анионов, органических веществ. Например, бентонитовые глины монтмориллонитового состава поглощают  $(4-15) \cdot 10^{-2}$  г/моль катионов и  $(2-3) \cdot 10^{-2}$  г/моль анионов. Для повышения пористости и вспучивания, то есть способности при обжиге увеличиваться в объеме, в глины добавляют органические вещества (например, мазут) [147].

В качестве **прекурсора** был использован раствор каучука в керосине. В процессе изготовления керосин испаряется из прекурсора и модифицирует серу [66, 126]. Каучук вступает во взаимодействие с серой с образованием вулканизата [151]. Образующийся слой вулканизата предотвращает химическое взаимодействие наполнителя с серой и способствует снижению внутренних напряжений [66, 126].

Таблица 2.5 – Основные свойства каучука СКДН-Н

Марка каучука	Молярная масса, г/моль	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость, Па·с (T = 25 °C)	Содержание звеньев в полибутадиеновой цепи, %		
				<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	-1,2
Стереорегулярный полибутадиен СКДН-Н	1500-3000	890	1,5	75,5	15	9,5

Для контрольных составов в качестве наполнителя применяли кварцевый порошок, соответствующий требованиям ГОСТ 8736 - 93, с истинной плотностью 2650 кг/м<sup>3</sup>, удельной поверхностью 180 м<sup>2</sup>/кг.

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 «Кислота соляная синтетическая техническая. Технические

условия»).

- Для моделирования сред, содержащих  $\text{SO}_4^{2-}$ , и сред с высокой жёсткостью – 5%-ный раствор сульфата магния (ГОСТ 844-79 «Магnezия. Технические условия»).
- Для моделирования сред, содержащих  $\text{Cl}^-$ , – 5%-ный раствор хлорида натрия (ГОСТ 4233-77 «Натрий хлористый. Технические условия»).
- Нефтепродукт (керосин).
- Вода.

### 2.3. Методы исследования и аппаратура

Оптимизацию составов и исследование свойств серных вяжущих материалов проводили с использованием следующих физико-механических методов:

*Линейные размеры* серных образцов определяли с помощью штангенциркуля с точностью 0,05 мм.

*Массу* серных образцов определяли на электронных весах ВЛЭ-510 (с точностью  $10^{-6}$  кг).

*Удельную поверхность* наполнителя определяли на приборе ПСХ-9 [144]. Дисперсный состав наполнителей определяли с помощью прибора Microtrac S3500 [161].

*Насыпную плотность* дисперсных фаз (наполнителей) определяли по ГОСТ 8269.0–97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний».

*Химический анализ наполнителей* проводили по ГОСТ 2642–97 «Огнеупоры и огнеупорное сырьё» и ГОСТ 8269.1–97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы химического анализа».

Содержание оксида кремния определяли гравиметрическим методом. Метод основан на сплавлении пробы со смесью карбоната и тетрабората натрия, разложении сплава соляной кислотой, коагуляции кремниевой кислоты с помощью желатина и гравиметрическом определении двуокиси кремния.

Содержание оксида алюминия определяли комплексо-метрическим методом после предварительного отделения оксидов кремния, кальция и магния.

Содержание оксида железа (III) определяли комплексоно-метрическим методом. Метод основан на титровании железа раствором трилона Б при pH 1,5–2,0 в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора.

Содержание оксидов кальция и магния определяли комплексометрическим методом с использованием в качестве индикаторов мурексида и эриохрома чёрного Т.

*Предельное напряжение сдвига расплавов* серных вяжущих определяли с помощью цилиндрического вискозиметра по величине расплыва [145]. Предельное напряжение сдвига рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{hd^2\rho_c g}{kD^2},$$

где  $\tau$  – предельное напряжение сдвига, Па;  $h$  и  $d$  – высота и диаметр вискозиметра, м;  $\rho_c$  – плотность серного расплава, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение свободного падения;  $D$  – диаметр расплыва серного расплава, м;  $k$  – коэффициент, учитывающий перераспределение напряжений в вязкопластических телах, равный 2.

*Среднюю плотность* серных образцов различных составов определяли, основываясь на требованиях ГОСТ 12730.1–78 «Бетоны. Методы определения плотности».

*Предел прочности при сжатии и при изгибе* образцов наномодифицированных серных вяжущих веществ определяли на образцах-кубах с геометрическими размерами  $(20 \times 20 \times 20) \cdot 10^{-3}$  м и образцах-балках  $(10 \times 10 \times 50) \cdot 10^{-3}$  м. Образцы изготавливали в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.4. Испытания образцов кубической формы проводили на гидравлическом прессе П-50 и системе механических испытаний Advantest 9 [152], образцов призматической формы – на установке, разработанной в Пензенском ГУАС (рисунок 2.4).

*Методы регистрации и анализа сигналов акустической эмиссии.* Для исследования кинетики разрушения серных вяжущих был использован один из наиболее информативных методов пассивной интроскопии – метод акустической эмиссии (АЭ).

Регистрация первичных информативных признаков сигналов акустической эмиссии производилась с использованием разработанных в ПГУАС приемного устройства и программного обеспечения (ПО) регистрации сигналов.

Последующая обработка зависимостей первичных информативных признаков выполнена с использованием специализированного ПО.

а)



б)



Рисунок 2.4. – Установка для определения предела прочности при изгибе (а) и сжатии (б) для образцов-балок с геометрическими размерами  $(10 \times 10 \times 50) \cdot 10^{-3}$  м

Устройство регистрации [197, 198] включает:

- два пьезоэлектрических приемных преобразователя;
- предварительный усилитель;
- полосовой фильтр с частотами среза 20 и 96 кГц;
- основной усилитель;
- двухканальный аналого-цифровой преобразователь (АЦП) с частотой дискретизации 192 кГц;
- схему подавления помех.

Укрупненная блок-схема устройства регистрации приведена на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Блок-схема устройства регистрации сигналов АЭ

Основным первичным информативным признаком АЭ являлась амплитуда. Для нахождения энергии АЭ в [199] предложено использовать соотношение:

$$E = \frac{1}{R} \int_0^T A(t) dt, \quad (2.1)$$

где  $R$  – входное сопротивление приемного преобразователя;  $t$  – время;  $A(t)$  – амплитуда АЭ.

Дискретным аналогом является сумма

$$E[t_j] = \frac{\Delta t}{R} \sum_{i=1}^j (A[t_i])^2, \quad (2.2)$$

где  $\Delta t$  – интервал дискретизации;  $R$  – входное сопротивление приемного преобразователя;  $t_i$  – дискретное время;  $A[t_i]$  – амплитуда АЭ.

*Сопротивление истирающим нагрузкам* серных материалов проводили в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ 13087-81, на образцах  $(50 \times 50 \times 50) \cdot 10^{-3}$  м. К образцам, установленным на круг истирания, прикладывали постоянную нагрузку  $6 \text{ Н/см}^2$ . В качестве абразивного материала использовали Вольский кварцевый песок по ГОСТ 6139-78 с модулем крупности 2,5. После каждых 150 м пути истирания образцы поворачивали на  $90^\circ$  в горизонтальной плоскости (вокруг вертикальной оси). Общий путь истирания был равен 600 м. Далее образцы очищали и взвешивали.

*Сопротивление ударным нагрузкам* серных материалов определяли на копровой установке Педжа [154] на образцах размером  $(30 \times 30 \times 30) \cdot 10^{-3}$  м.

*Массопоглощение* образцов определяли в соответствии с методикой ГОСТ 12730.3-78 «Бетоны». Метод определения водопоглощения».

Коэффициент теплопроводности определяли в соответствии с требованиями действующего ГОСТ 7076 – 99 «Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме» на приборе «Анализатор теплопроводности ТНВ Linseis» [155].

*Общую пористость* серных материалов определяли с помощью расчетно-экспериментального метода. Суть метода состоит в том, что среднюю плотность  $\rho_{\text{ср}}$  испытываемого образца находят по любой методике, описанной в нормативной литературе. Затем испытуемый образец и навеску наполнителя помещают в разные тигли или термостойкие чашки и прокаливают в муфельной печи при температуре  $400 \dots 450^\circ \text{C}$ . Сера сгорает с образованием

газообразного диоксида серы, а наполнитель претерпевает термическую деструкцию, сопровождающуюся потерей массы. Находят массы остатков испытываемого образца и навески наполнителя. Зная истинные плотности наполнителя  $\rho_n$  и серы  $\rho_s$  производят расчет общей пористости серного материала.

*Химическую стойкость* серных материалов оценивали по изменению предела прочности образцов при сжатии после определенного времени экспозиции в агрессивной среде. Расчет коэффициента стойкости производили по формуле:

$$k_x = \frac{R_t}{R_0},$$

где  $R_0$  – начальная прочность материала, МПа;  $R_t$  – прочность материала после экспозиции в агрессивной среде в течение времени  $t$ , МПа.

*Исследование структуры* серных материалов проводили *рентгеновским методом*. Ионизационные рентгенограммы снимались на дифрактометре марки «Thermo Scientific модели ARLX'TRA фирмы Thermo Electron S A (Швейцария)» в интервале брегговских углов  $\theta$  от 4 до 40°. Рентгеновская трубка фирмы THALES (Франция), технические данные трубки: 60 кВ, 2200 Вт, рабочее напряжение на трубке – 40 кВ, сила тока – 35 мА, частота – 50 Гц. Использовались медный анод и никелевый фильтр.

При определении фазового состава исследуемых композитов сравнивали отвечающий им набор межплоскостных расстояний и интенсивностей соответствующих линий рентгенограмм с данными для эталонных веществ. Интенсивность определялась по высоте пиков над фоном [146].

Исследование строения серных материалов и оценку влияния дисперсных фаз на кристаллическую структуру серы проводили с применением метода оптической микроскопии на приборе «Eclipse MA200» [156]. Перед проведением оптических исследований изготавливали шлифы образцов серных материалов с применением приборной базы: отрезного станка «Mecatome T201 A» [157] и шлифовально-полировальной машины «Mecatome 234» [158].

#### **2.4. Методика изготовления образцов наномодифицированных серных вяжущих веществ**

Для изготовления образцов серных вяжущих материалов в данной работе использовалась следующая методика:

1) Для повышения поверхностной активности наполнителя предварительно проводили его тепловую обработку при температуре 750-850 °С в течение 2-3 часов.

2) Для равномерного распределения прекурсора на поверхности частиц наполнителя предварительно готовили его раствор в керосине.

3) В отдозированный наполнитель вводили определённый объём раствора модифицирующей добавки и тщательно перемешивали в течение 5...10 минут.

4) В расплав серы, нагретый до  $155 \pm 2$  °С, вводили наполнитель, обработанный модифицирующей добавкой, и перемешивали до получения однородной массы.

5) Смесь выдерживали (изотермическая выдержка) при температуре  $155 \pm 2$ °С определённый период времени (продолжительность варьировалась от 0 до 3 часов) и укладывали в предварительно нагретые формы.

6) Образцы охлаждали в течение 30...40 минут, затем формы подвергали распалубке.

Серные материалы контрольных составов готовили по аналогичной методике [66]:

1) Отдозированное количество кварцевого наполнителя вводили в расплав серы, нагретый до  $155 \pm 2$  °С, и перемешивали до получения однородной массы.

2) При температуре  $155 \pm 2$  °С смесь выдерживали в течение 0,25 часов (изотермическая выдержка), укладывали в предварительно подготовленные и нагретые формы.

3) Образцы охлаждали в течение 30...40 минут, затем формы подвергали распалубке.

## **2.5. Статистическая оценка результатов измерений**

### **2.5.1. Оценка погрешности в косвенных измерениях**

Оценку погрешности  $\delta_i$  в измерениях проводили с использованием стандартного отклонения  $\sigma_x$ , значение которого можно рассчитать по формуле:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}},$$

где  $\bar{x}$  – среднее значение в  $m$  параллельных измерениях;  $x_i$  – значение параметра в  $i$ -ом опыте;  $N$  – общее количество проведенных экспериментов.

Анализ экспериментальных данных и отбрасывание данных, имеющих значения значительно отличающиеся от среднего, проводили с помощью критерия Шовене по методике, изложенной в работе [160].

### 2.5.2. Аппроксимация экспериментальных данных

Аппроксимацию экспериментальных данных проводили с помощью метода наименьших квадратов. Задача определения коэффициентов в уравнении регрессии, описывающей наиболее точно экспериментальные данные, в матричной форме решали следующим образом [161]:

$$[B] = ([X]^T \times [X])^{-1} \times [X]^T [Y],$$

где  $[B]$  – вектор-столбец коэффициентов уравнения регрессии;  $[X]$  – матрица значений факторов;  $[X]^T$  – транспонированная матрица значений факторов;  $([X] \times [X]^T)^{-1}$  – ковариационная матрица или матрица ошибок;  $[Y]$  – вектор-столбец откликов.



## ГЛАВА 3. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

### 3.1. Декомпозиция системы качества наномодифицированных серных вяжущих веществ

Вяжущее вещество является составляющей частью композиционного материала, обеспечивающего создание единого конгломерата, содержащего дисперсные фазы (наполнители и заполнители), и обеспечивающего величины показателей эксплуатационных свойств изделия. Формированию твердого тела материала предшествует стадия нахождения смеси компонентов в подвижном состоянии (технологические свойства), что обеспечивает формообразование изделия. Переход смеси в твердое состояние происходит вследствие протекания в вяжущем физико-химических процессов, сопровождающихся во времени повышением количества и прочности контактов в структуре материала. Аналогично формуле Ребиндера [116] можно записать:

$$R = \gamma f_c(t) N(t)^{\frac{2}{3}},$$

где  $t$  – время;  $\gamma$  – постоянная;  $f_c$  – прочность единичного контакта;  $N$  – число связей (рисунок 3.1).

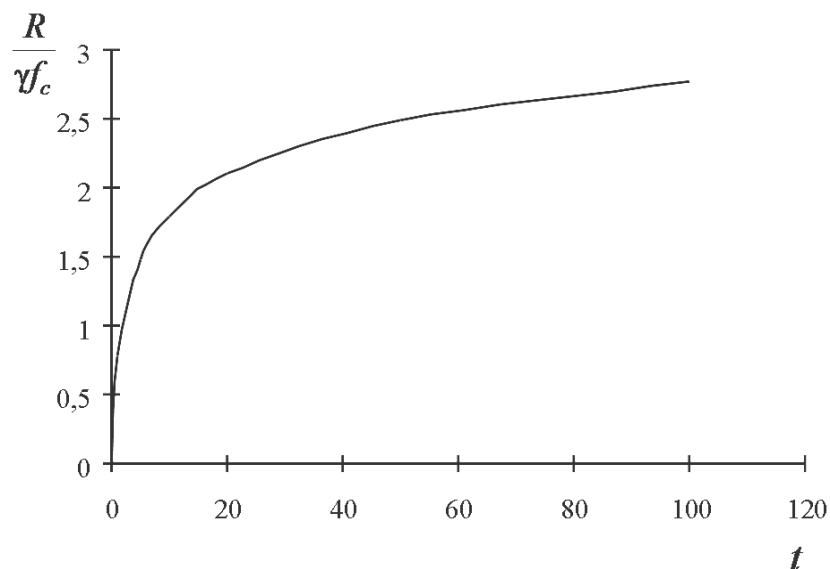


Рисунок 3.1 – Зависимость относительной прочности во времени  
(предполагается, что  $N(t) \approx \ln(t+1)$ )

Физико-химические преобразования могут инициироваться вследствие протекания химических реакций между вяжущим веществом и активизатором (для минеральных вяжущих веществ – вода или водные растворы солей, для

синтетических смол – отвердители различной природы) или в результате физического преобразования, сопровождающегося выделением избыточной тепловой энергии (охлаждение расплава). Вне зависимости от природы физико-химические преобразования должны приводить к уменьшению свободной энергии в системе, то есть:

– для химических реакций энергетический выигрыш равен (закон Гесса):

$$\Delta E = \sum_i n_i e_i - \sum_j n_j e_j > 0$$

(индекс «*i*» обозначает продукты реакции, а «*j*» – исходные реагенты; *e* – энергия связи; *n* – количество связей);

– для физических преобразований:

$$\Delta U_s = U_{s,1} - U_{s,0} < 0,$$

где  $U_s$  – внутренняя энергия системы.

Очевидно, что качество вяжущих веществ оценивается по показателям, которые существенно отличаются от материалов, синтезированных с их применением. В [162] приведена номенклатура показателей качества продукции строительного назначения, которая подразделяется на группы показателей, объединенных в следующие разделы:

- технический уровень;
- стабильность показателей качества;
- экономическая эффективность;
- конкурентоспособность на внешнем рынке.

В [163] представлен перечень критериев качества, распространяемых на известь, гипс и вяжущие вещества на их основе. На основе указанных работ и с учетом особенностей переработки материалов на основе серы в изделия предлагается следующая декомпозиция критериев качества наномодифицированных серных вяжущих веществ (рисунок 3.2).

Введение указанных свойств в перечень показателей, по которым предлагается производить оценку качества серных вяжущих веществ, в том числе и наномодифицированных, обосновывается следующими соображениями:

1) Качество изделий, производимых из серных строительных материалов, как и из других композиционных материалов, зависит от подвижности бетонной смеси [168]. При прочих равных условиях, ключевым фактором, определяющим подвижность и формуемость бетонной смеси является вязкость вяжущей смеси

(вязущее вещество + активизатор твердения для минеральных вяжущих веществ или расплав вяжущего – для серы и других термопластичных вяжущих систем). Вязкость вяжущей смеси также является показателем, характеризующим количество заполнителей, которое можно ввести в смесь для управления структурообразованием материала и его технико-экономическими показателями. Так, в [2] показано, что расход энергии для перемещения слоя смеси при ее уплотнении равен:

$$E_{\Sigma} = A^3 \sqrt{\frac{v_f}{\eta}},$$

где  $v_f$  – объемная степень наполнения материала;  $\eta$  – предельное содержание дисперсной фазы.

Причем

$$A = f(\mu),$$

где  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости вяжущей смеси.

Поэтому в показатели качества серных вяжущих веществ введена подвижность расплава при  $T = 145-155$  °С. Выбор температуры продиктован свойствами расплава серы: в указанном температурном интервале расплав серы имеет минимальную вязкость (см. главу 1).

2) Введение показателей «Общая пористость» и «Средняя плотность» продиктовано необходимостью контроля интенсивности физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз «расплав серы – дисперсная фаза», а также технико-экономической эффективности технологии. Так, в [11] показано, что увеличение продолжительности изотермической обработки серных строительных материалов способствует повышению показателей прочности, однако указанное также способствует увеличению себестоимости материала вследствие расхода энергии на поддержание температуры и повышения продолжительности технологического цикла производства материала.

Пористость, как показатель строения материала, оказывает закономерное отрицательное влияние, которое может быть оценено по известной формуле Ребиндера при преобразовании

$$N = \rho_{\text{св}} V$$

(здесь  $\rho_{\text{св}}$  – плотность связей), получим

$$R = R_0 (1 - \Pi)^{\frac{2}{3}},$$

где  $R_0 = \gamma f_c N_0^{\frac{2}{3}}$ ;  $\Pi$  – пористость материала.

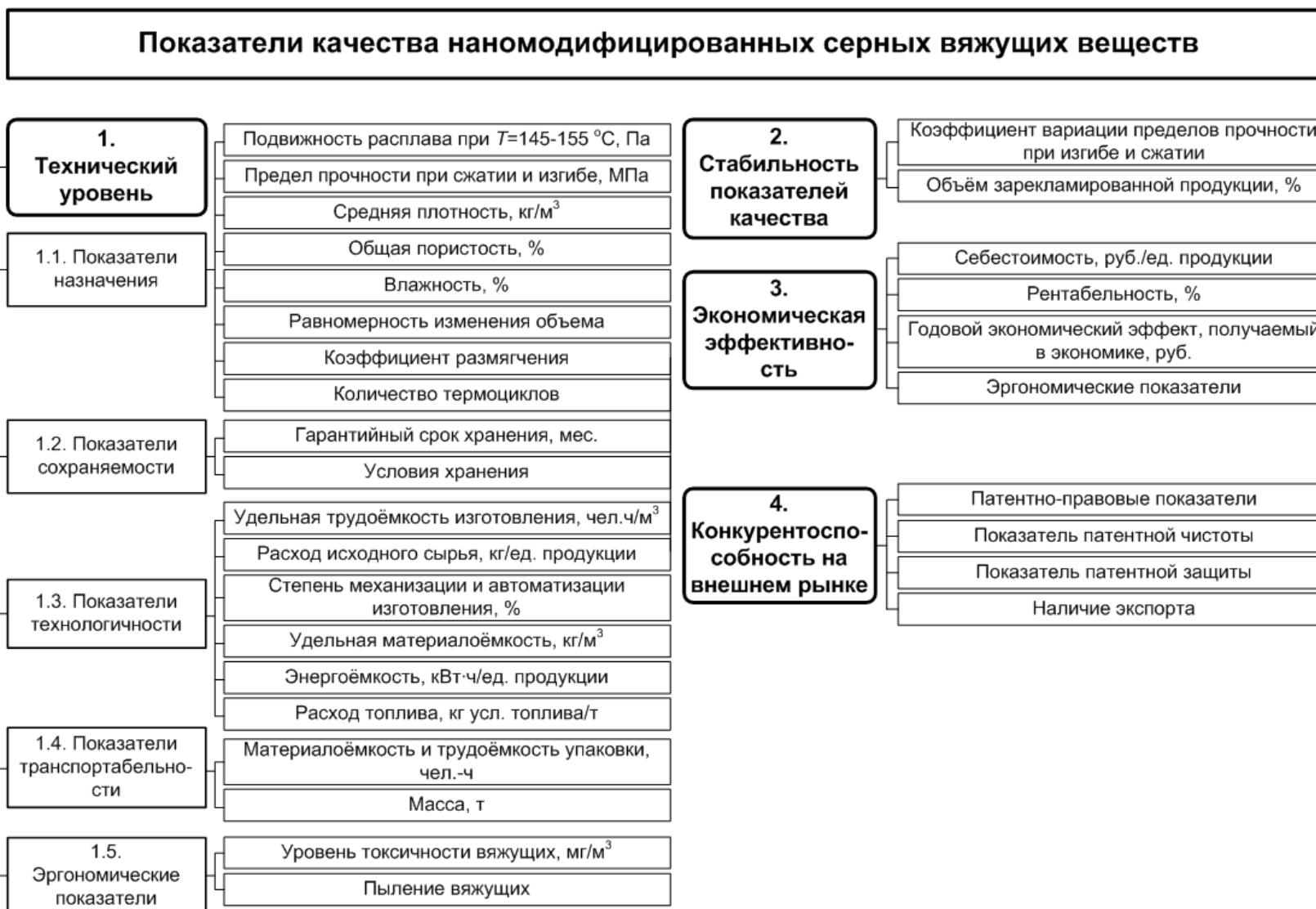


Рисунок 3.2 – Показатели качества наномодифицированных серных вяжущих веществ

Средняя плотность материала закономерно также зависит от пористости. При прочих равных условиях (фиксированной пористости), ее значение можно использовать для оценки области применения материала и прогнозирования его долговечности. Например, в [9] показано, что скорость изменения средней плотности серных композитов на оксиде свинца более интенсивна по сравнению с материалами на барите.

3) При переходе серы из жидкого состояния в твердое происходит увеличение плотности материала, которое сопровождается объемными изменениями, достигающими величины 14,1 %. Это приводит к формированию полей высоких внутренних напряжений, термической усадке и порообразованию. Учитывая специфику изготовления изделий из серных строительных материалов, а именно: неравномерность температурного поля, связанное с быстрым охлаждением внешних граней изделия и приводящее к закономерному массопереносу к внешним областям, целесообразно определить равномерность изменения объема вяжущей смеси при охлаждении.

4) Сера является типичным кристаллическим веществом, размеры кристаллов в котором определяется условиям кристаллизации, наличием примесей различного химического состава. Как правило, наличие минеральных примесей приводит к формированию мелкокристаллической структуры [180, 181]. При этом для серных материалов может наблюдаться неравномерность в размерах кристаллов [182]. При приложении температурного поля (без учета его неравномерности по объему) различие в размерах будет способствовать возникновению внутренних напряжений, величину которых можно оценить исходя из следующих соображений. Допустим, что по границе спаянности контактируют два кристалла, имеющих характерные размеры  $l_{0,1}$  и  $l_{0,2}$ . Абсолютное изменение размера кристаллов при нагревании составит:

$$l_1 = l_{0,1}(1 + \alpha\Delta T) \text{ и } l_2 = l_{0,2}(1 + \alpha\Delta T),$$

а разница в приращениях размеров:

$$\Delta l = \alpha\Delta T |l_{0,1} - l_{0,2}|,$$

где  $\alpha$  – линейный коэффициент температурного расширения;  $\Delta T$  – изменение температуры.

Относительные деформации равны:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = 2\alpha\Delta T \frac{|l_{0,1} - l_{0,2}|}{l_{0,1} + l_{0,2}},$$

а напряжения, возникающие в зоне контакта, –

$$\sigma = \varepsilon E_s,$$

где  $l_0 = (l_{0,1} + l_{0,2})/2$  – средний размер кристаллов;  $E_s$  – модуль упругости серы ( $E_s = 6000$  МПа [2]).

Допустим, что:

$$l_{0,1} = al_{0,2}, \quad a \in (0;1].$$

Тогда

$$\sigma = 2E_s \alpha \Delta T \frac{|a-1|}{a+1}.$$

Результаты расчета значений контактного напряжения приведены на рисунке 3.3.

Из рисунка 3.3 следует, что при существенном различии в размерах кристаллов на границе их контакта могут возникать существенные напряжения, которые способствуют разупрочнению материала, поэтому определение изменения прочности серного материала при циклическом воздействии температуры является обязательным требованием.

5) Наиболее распространенным минеральным сырьем для производства строительных материалов, в том числе на основе серы, являются кремнеземсодержащие горные породы и минералы. В работах [2, 4, 5] показано, что серные композиты на заполнителях, химический состав которых содержит  $\text{SiO}_2$ , обладают низкой стойкостью в водных средах. Учитывая указанные факты целесообразно проводить оценку водостойкости (коэффициент размягчения) серных вяжущих веществ, в том числе и наномодифицированных.

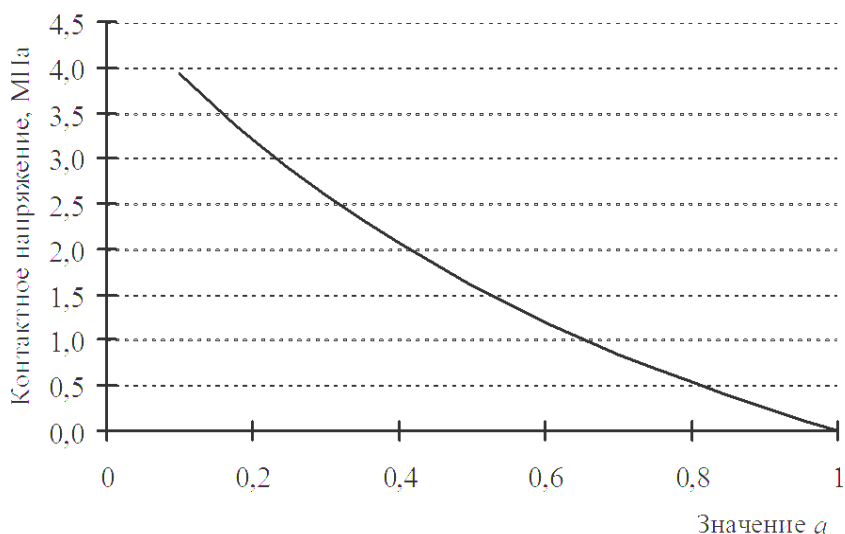


Рисунок 3.3 – Величина контактных напряжений  $\alpha = 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ ,  $\Delta T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  (при предположении изменения температуры от  $-20$  до  $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Также целесообразно определять влажность таких материалов, так как производство изделий из серных строительных материалов является «теплой» технологией, и наличие влаги не влияет на сохраняемость серных вяжущих веществ, но может повысить себестоимость изделия при высокой влажности.

6) В процессе производства серных строительных материалов могут образовываться токсические газы  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , для которых установлено ПДК = 10 мг/м<sup>3</sup>. Поэтому важно определять уровень токсичности серных вяжущих и материалов на их основе в процессе производства. Сера и материалы на ее основе являются не ядовитыми веществами (см. главу 1).

7) Сложная зависимость структуры серных материалов от температурной предыстории и рецептурно-технологических факторов требует статистического анализа получаемых в процессе испытания экспериментальных данных. В [183] показано, что прочность целесообразно рассматривать как интегральный показатель качества композитных материалов, поэтому важным параметром при оценки качества серных вяжущих материалов, в том числе наномодифицированных, является коэффициент вариации пределов прочности.

8) Другие показатели являются дополнительными и не требуют тщательного обоснования.

### **3.2. Выделение и ранжирование управляющих факторов**

Как известно, структура и свойства материалов зависят от множества рецептурных и технологических факторов. Очевидно, что для любой сложной технической системы, к которым относятся и строительные материалы [184], существуют приоритетные факторы, определяющие до 80 % свойства материала [11]. Последнее аналогично принципу Парето, который значительно облегчает разработку рецептуры (содержание компонентов, гранулометрический состав и т.д.). Для наномодифицированных серных вяжущих веществ важно определить и выделить факторы, оказывающие доминирующее влияние на структуру и свойства материала, то есть те факторы, которые являются управляющими и определяют качество получаемого продукта.

Для выделения и ранжирования управляющих рецептурно-технологических факторов используем декомпозицию выделенной группы свойств (экстенсивных или интенсивных) по явлениям, процессам и фазам (компонентам) с выделением элементарных факторов.

Экстенсивные свойства, в основном, зависят от рецептуры материала [11]. В основу декомпозиции экстенсивных свойств наномодифицированных серных вяжущих веществ положена классификация факторов на рецептурные и технологические (рисунок 3.4). Анализ рисунка 3.4 показывает, что изменение экстенсивных свойств осуществляется факторами, которые определяют количество каждого компонента в материале.

Интенсивные свойства, являясь структурно-чувствительными, зависят как от рецептуры и структуры, так и от интенсивности физико-химических процессов, протекающих на границе раздела «сера – дисперсная фаза» (поверхностные явления, формирование граничного слоя и т.д.).

В основу декомпозиции интенсивных свойств положено выделение явлений, процессов и фаз (рисунок 3.5). Построение иерархической системы продолжается до установления элементарных управляющих рецептурных и технологических факторов, весомость которых определяется соответствующим уровнем в системе.

В таблице 3.1 приведены элементарные управляющие рецептурные и технологические факторы, оказывающие доминирующее влияние на показатели качества и технологический процесс изготовления материала.

Для композитов на определённых видах компонентов (сера, наполнитель и прекурсор) количество управляющих факторов можно значительно уменьшить (таблица 3.2).



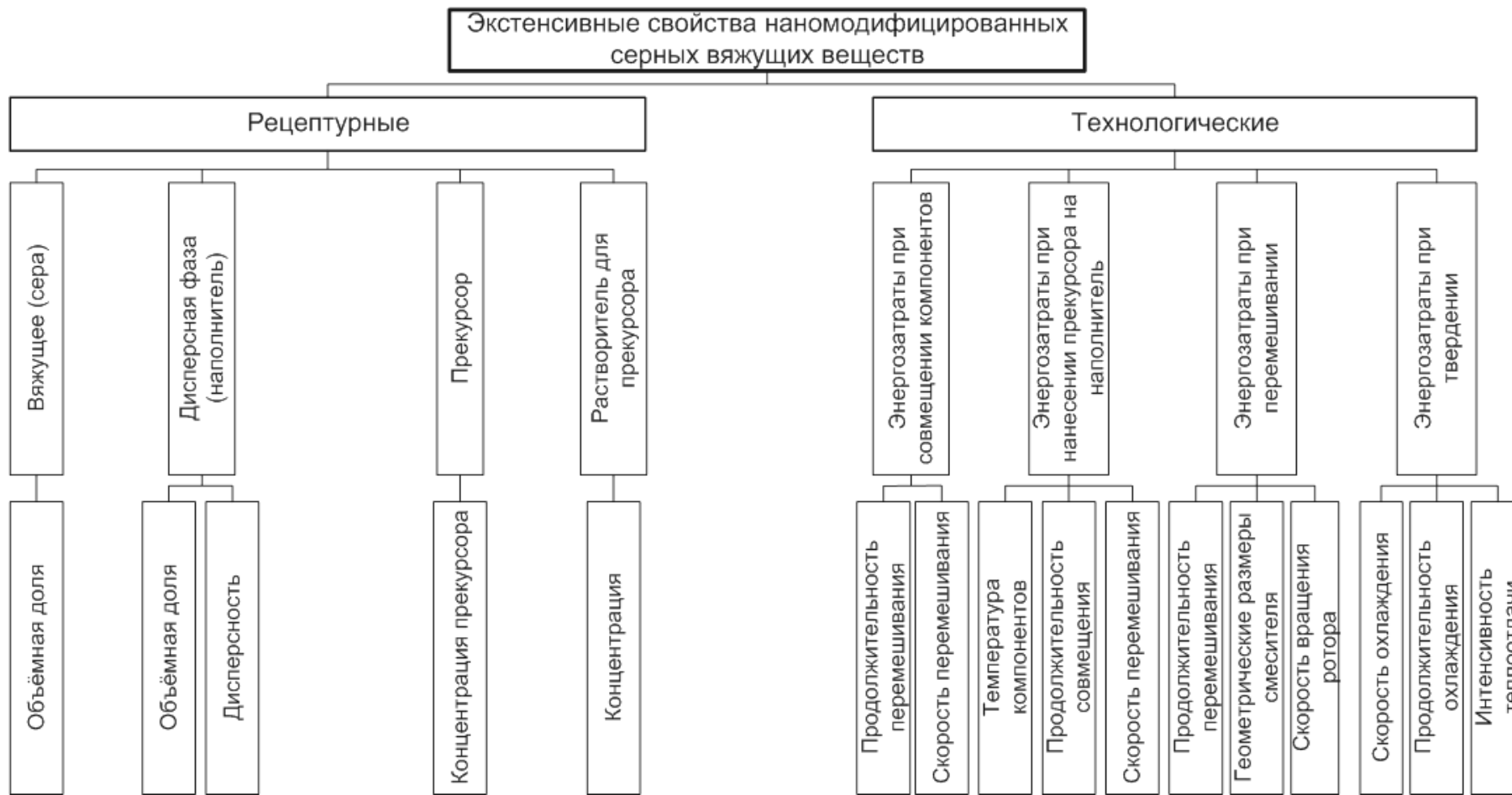


Рисунок 3.4. – Декомпозиция экстенсивных свойств наномодифицированных серных вяжущих веществ

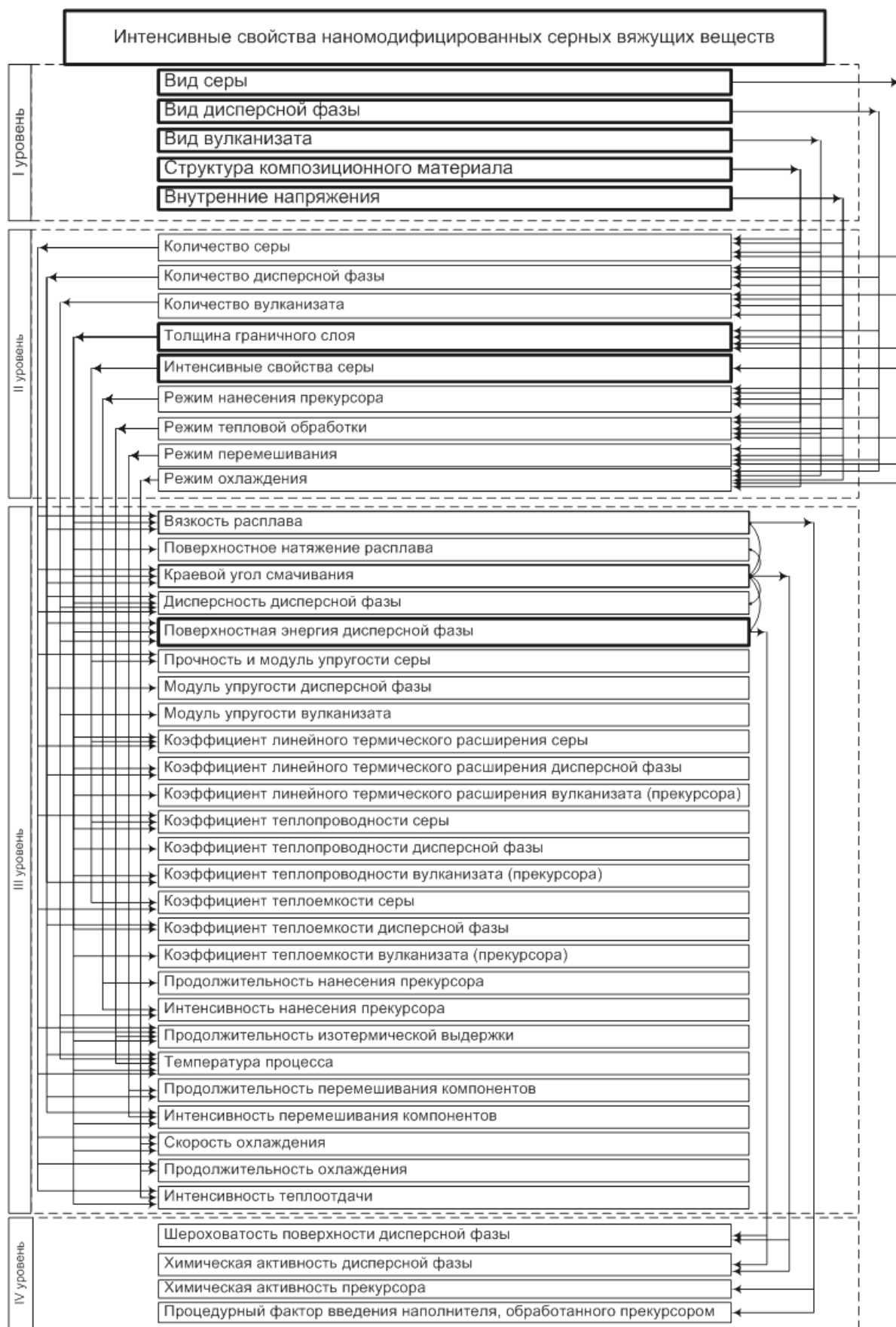


Рисунок 3.5. – Декомпозиция интенсивных свойств наномодифицированных серных вяжущих веществ

Таблица 3.1 – Перечень элементарных управляющих рецептурных и технологических факторов

Уро- вень	Факторы			
	рецептурные		технологические	
	№	Наименование фактора	№	Наименование фактора
II	1	Количество компонентов (сера, дисперсная фаза, прекурсор)		
	2	Интенсивные свойства серы (прочность, модуль упругости, линейный коэффициент термического расширения)		
III	1	Дисперсность наполнителя	1	Продолжительность и интенсивность нанесения прекурсора
	2	Модули упругости наполнителя и вулканизата	2	Температура процесса и продолжительность изотермической выдержки
	3	Деформативные свойства наполнителя и вулканизата (линейный коэффициент температурного расширения)	3	Продолжительность и интенсивность перемешивания компонентов
	4	Теплофизические свойства наполнителя и вулканизата (коэффициент теплопроводности, теплоёмкость)	4	Продолжительность и скорость охлаждения
IV	1	Химическая активность дисперсной фазы	1	Процедурный фактор введения наполнителя, обработанного прекурсором
	2	Химическая активность прекурсора		

Таблица 3.2 – Доминирующие управляющие рецептурные и технологические факторы

Уро- вень	Факторы			
	рецептурные		технологические	
	№	Наименование фактора	№	Наименование фактора
II	1	Количество компонентов (сера, дисперсная фаза, прекурсор)		
III	1	Дисперсность наполнителя	1	Продолжительность и интенсивность нанесения прекурсора
			2	Продолжительность и интенсивность перемешивания компонентов
			3	Температура процесса и продолжительность изотермической выдержки
			4	Продолжительность и скорость охлаждения
IV			1	Процедурный фактор введения наполнителя, обработанного прекурсором

### 3.3. Теоретические основы выбора дисперсных фаз

В процессе получения серных композитов при температуре 155...160 °С (минимум вязкости жидкой серы) могут происходить химические реакции взаимодействия серы с другими составляющими сырьевой смеси с образованием чаще всего сульфидов и полисульфидов. Так, например, в серных композитах, изготовленных на основе фторидов магния и кальция, на границе раздела фаз «сера – наполнитель» обнаружено наличие сульфидов кальция и магния, а на основе молотого кварцевого песка – сульфидов кремния [169-171]. В серных композитах, изготовленных на основе оксида свинца и свинецсодержащих отходов производства оптического стекла, обнаружено наличие сульфида свинца [170]. Некоторые из указанных сульфидов легко разлагаются водой, что может существенно ухудшить физико-механические и эксплуатационные свойства материалов. В связи с этим представляет интерес прогнозирование стойкости серных композитов в различных агрессивных средах, а следовательно, и долговечности на основе анализа поведения образующихся соединений серы на воздухе, в воде и водных растворах электролитов.

При изготовлении серных композитов в качестве заполнителей и наполнителей используют материалы различного химического состава: щебень из горных пород различного генезиса, гранулированный шлак, дробленый бетон, бой керамики, керамзитовый гравий, термолит, маршалит, вермикулит, пемзу, туф, известняк, доломит, мрамор, слюду, гипс, боксит, кварцевый песок, андезитовую, диабазовую или базальтовую муку, шамот, золу-унос, трепел, диатомит, графитовый порошок, угольную пыль, сажу, свинцовую дробь, глину, молотые сланцы, барит, органические и неорганические волокна, отходы различных производств [169, 172]. Выбор каждого компонента серных композитов производится в зависимости от назначения изготавливаемых материалов и условий их эксплуатации. Заполнители и наполнители существенно изменяют свойства серных композитов: упрочняют, армируют, уплотняют, стабилизируют, повышают огне- и биостойкость и т.д.

Наиболее широко используемые заполнители и наполнители содержат соединения кремния, алюминия, железа, кальция, магния, бария, натрия, калия и др. В ряде работ [173, 174] показано, что серные композиты, изготовленные на кремнеземсодержащем наполнителе, имеют высокую прочность, достижение которой объясняется армированием границы раздела фаз «сера – наполнитель» полисульфидами серы, имеющими волокнистую структуру (рисунок 3.6).

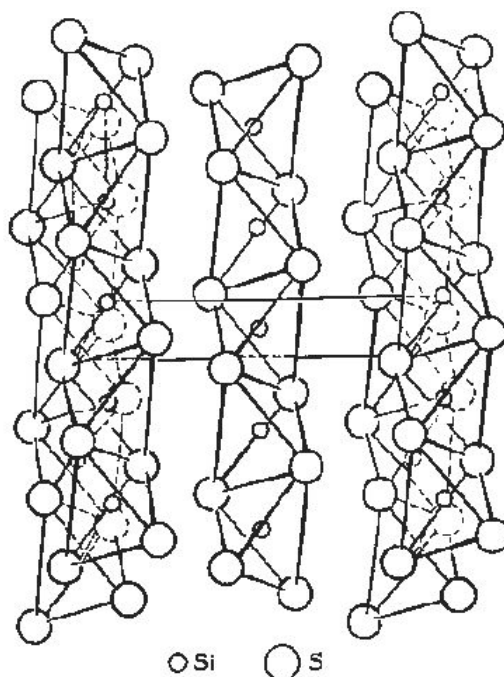


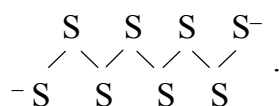
Рисунок 3.6 – Структура кристалла  $(\text{SiS}_2)_n$  [175]

Рассмотрим свойства некоторых сульфидов этих элементов.

Сульфиды могут рассматриваться как соли сероводородной кислоты, которая вследствие двухосновности дает два ряда солей: средние или нормальные и кислые (гидросульфиды). Почти все гидросульфиды хорошо растворимы в воде. Кроме того, ряд элементов образует с серой полисульфиды, являющиеся солями полисернистого водорода  $\text{H}_2\text{S}_n$ .

Все сульфиды являются сильными восстановителями. Характерной особенностью полисульфидов, значительно отличающих их от сульфидов-восстановителей, является четко выраженная окислительная способность. В соответствии с этой особенностью персульфиды весьма склонны к реакциям диспропорционирования, сопровождающимся выделением свободной серы.

Полисульфидные ионы обладают зигзагообразной структурой, состоящей из цепочки атомов серы; крайние атомы имеют отрицательный заряд:

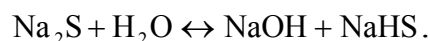


Длина такой цепочки может быть ограничена двумя атомами, как это имеет место в дисульфидном ионе  $\text{S}_2^{2-}$ , в других случаях цепочка может быть бесконечно большой.

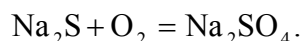
По типу химической связи и физико-химическим свойствам сульфиды можно разделить на следующие основные группы: сульфиды элементов с низкой электроотрицательностью, имеющих валентные *s*-электроны (щелочных, щелочноземельных металлов), сульфиды переходных металлов с достраиваемой *d*-электронной оболочкой и валентными *sd*-электронами (элементов побочных подгрупп III – VIII групп периодической системы), сульфиды элементов с высокой электроотрицательностью, имеющих валентные *sp*-электроны (элементов главных подгрупп III – VII групп периодической системы) и сульфиды элементов с достраиваемой *f*-электронной оболочкой (лантаноидов и актиноидов).

Сульфиды элементов с валентными *s*-электронами имеют смешанную ионно-ковалентную химическую связь: ковалентную между атомами серы и ионную между атомами металлов и серы. С понижением ионизационного потенциала этих металлов увеличивается способность атомов серы к образованию друг с другом ковалентно связанных группировок и соответственно – способность металлов образовывать большое число полисульфидных фаз. Особенно склонны к образованию полисульфидов металлы с невысокими первыми ионизационными потенциалами. Так, натрий (ионизационный потенциал  $I_1 = 5,14$  эВ) образует следующие сульфиды:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_4\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{S}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{S}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{S}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_5$ ; так же многочисленны сульфиды, образуемые калием ( $I_1 = 4,34$  эВ), меньшее число сульфидов образуют бериллий ( $I_1 = 9,32$  эВ;  $I_2 = 18,21$  эВ), кальций ( $I_1 = 6,11$  эВ;  $I_2 = 11,87$  эВ) и барий ( $I_1 = 5,21$  эВ;  $I_2 = 10,00$  эВ), имеющие сравнительно более высокие ионизационные потенциалы.

Сульфиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде (например, растворимость сульфида натрия при  $18^\circ\text{C}$  составляет  $18,6$  г в  $100$  г воды). Поскольку сероводород является слабой кислотой, сульфиды щелочных металлов сильно гидролизуются в водных растворах (в  $1$  н растворе степень гидролиза около  $90\%$ ), при этом образуются также хорошо растворимые вещества:



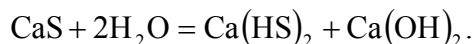
Сульфиды щелочных металлов легко разлагаются соляной, азотной и разбавленной серной кислотами. Кислородом воздуха и кислородсодержащими соединениями (например, перекисью водорода, диоксидом свинца и др.) эти сульфиды окисляются с образованием сульфатов:



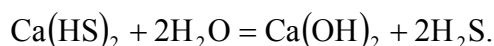
Образующиеся при этом сульфаты хорошо растворимы в воде.

Полисульфиды щелочных металлов ещё менее стойки в химическом отношении, чем нормальные сульфиды, при нагревании они легко разлагаются с образованием нормальных сульфидов.

Сульфиды щелочноземельных металлов несколько более химически стойки, чем сульфиды щелочных металлов, в воде растворяются с трудом, но реагируют с ней, претерпевая гидролитическое разложение:



Образовавшиеся при этом растворимые гидросульфиды также частично гидролизуются:



Во влажном воздухе эти сульфиды разлагаются с образованием гидроксидов и выделением сероводорода, легко взаимодействуют с минеральными кислотами, при нагревании в сухом воздухе образуют оксиды металлов и диоксид серы, в кислороде также окисляются с образованием сульфатов. При этом следует отметить, что образующиеся оксиды и гидроксиды на воздухе при взаимодействии с диоксидом углерода будут постепенно переходить в трудно растворимые карбонаты.

Растворимость некоторых соединений щелочноземельных металлов приведена в таблице 3.3, из которой видно, что сульфаты бериллия и магния, а также оксид и гидроксид бария хорошо растворимы в воде, наименьшая растворимость характерна для оксидов и гидроксидов бериллия и магния. В сульфидах элементов, имеющих *sp*-валентные элементы, связь между атомами металлов и серы носит преимущественно ковалентный характер. Большая часть этих сульфидов имеет сложные слоистые и каркасные элементы из атомов серы. Число сульфидов каждого элемента и их химическая прочность определяется типом *sp*-электронной конфигурации изолированных атомов, способностью *s*-электронов к *s*→*p*-переходам, энергетическим уровнем *sp*-электронов, а также возможностью образования в соединениях с серой стабильных электронных конфигураций.

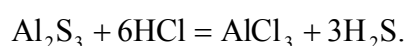
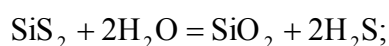
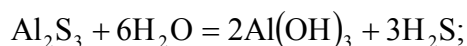
С понижением энергетического состояния *sp*-электронов и повышением вероятности *s*→*p*-переходов число сульфидов каждого элемента этой группы увеличивается. Наибольшее число сульфидов образуют элементы с электронной конфигурацией  $s^2p^1$  (бор, алюминий, галлий, индий, таллий). Сульфиды этих элементов имеют также наибольшее число кристаллических модификаций.

Таблица 3.3 – Растворимость соединений щелочноземельных металлов (20 °С) [176...178]

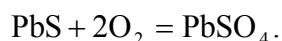
Соединение	Растворимость в воде, г/л	Соединение	Растворимость в воде, г/л
Оксид бериллия	$2 \cdot 10^{-6}$	Сульфат бериллия	360,3
Оксид магния	$6,2 \cdot 10^{-5}$	Сульфат магния	323,4
Оксид кальция	1,21	Сульфат кальция	1,0
Оксид бария	34,8	Сульфат бария	0,0022
Гидроксид бериллия	$3,3 \cdot 10^{-6}$	Карбонат бериллия	3,6
Гидроксид магния	$8,4 \cdot 10^{-5}$	Карбонат магния	1,2
Гидроксид кальция	1,65	Карбонат кальция	0,014
Гидроксид бария	38,9	Карбонат бария	0,02

С понижением энергетического состояния *sp*-электронов и повышением вероятности *s*→*p*-переходов число сульфидов каждого элемента этой группы увеличивается. Наибольшее число сульфидов образуют элементы с электронной конфигурацией  $s^2p^1$  (бор, алюминий, галлий, индий, таллий). Сульфиды этих элементов имеют также наибольшее число кристаллических модификаций.

В химическом отношении ковалентные сульфиды, как правило, неустойчивы. Одни из них в воде почти нерастворимы, но реагируют с водой и влагой воздуха с выделением сероводорода, взаимодействуют с минеральными кислотами:



Другие сульфиды этой группы (например, сульфид свинца) практически нерастворимы в воде (таблице 3.4), не взаимодействуют с разбавленными соляной и серной кислотами, а также со щелочами. При нагревании на воздухе сульфиды элементов с валентными *sp*-электронами окисляются кислородом с образованием, в основном, сульфатов:



С переходными металлами с достраивающейся *d*-электронной оболочкой сера образует ряд сульфидов:  $\text{Me}_2\text{S}$ ,  $\text{MeS}$ ,  $\text{Me}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Me}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS}_2$ ,  $\text{MeS}_3$  и др. Многие из этих сульфидов обладают областями гомогенности, то есть являются соединениями переменного состава. При малых отношениях S/Me связь между атомами металлов и серы носит преимущественно металлический характер и осуществляется коллективизированными электронами. При увеличении



отношения S/Me возрастает доля ковалентных связей между атомами серы в тем большей степени, чем более достроена *d*-оболочка атома переходного металла и, следовательно, меньше её способность акцептировать электроны; одновременно усиливается поляризация комплексов из атомов серы, что соответствует появлению полупроводниковых свойств.

Таблица 3.4 – Произведение растворимости и растворимость соединений некоторых *d*- и *sp*-элементов периодической системы (18...20°C)

Группа элементов	Соединение	Произведение растворимости	Растворимость в воде, г/л
<i>sp</i> -элементы	B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		Разлагается на H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> S
	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	–	Разлагается на Al(OH) <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> S
	SiS <sub>2</sub>	–	Разлагается на SiO <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> S
	PbS	3,6·10 <sup>-29</sup>	1,4·10 <sup>-12</sup>
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		39,92
	Al(OH) <sub>3</sub>	5,1·10 <sup>-33</sup>	3,8·10 <sup>-7</sup>
	Pb(OH) <sub>2</sub>	9,1·10 <sup>-16</sup>	1,09·10 <sup>-3</sup>
	PbSO <sub>4</sub>	1,6·10 <sup>-8</sup>	3,8·10 <sup>-2</sup>
	PbCl <sub>2</sub>	2·10 <sup>-5</sup>	1,24
<i>d</i> -элементы	FeS	3,7·10 <sup>-19</sup>	5,35·10 <sup>-8</sup>
	MnS	7·10 <sup>-16</sup>	2,3·10 <sup>-6</sup>
	CuS	3,2·10 <sup>-38</sup>	1,72·10 <sup>-17</sup>
	ZnS	6,9·10 <sup>-26</sup>	2,5·10 <sup>-11</sup>
	CoS (α)	3,1·10 <sup>-23</sup>	5,06·10 <sup>-10</sup>
	CdS	1,2·10 <sup>-28</sup>	1,57·10 <sup>-12</sup>
	NiS (α)	3·10 <sup>-21</sup>	4,99·10 <sup>-9</sup>
	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	–	Разлагается на Cr(OH) <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> S
	Cr(OH) <sub>3</sub>	6,7·10 <sup>-31</sup>	1,7·10 <sup>-6</sup>
	Fe(OH) <sub>3</sub>	3,8·10 <sup>-38</sup>	2,73·10 <sup>-8</sup>
	Fe(OH) <sub>2</sub>	1·10 <sup>-15</sup>	5,67·10 <sup>-4</sup>
	Zn(OH) <sub>2</sub>	1,3·10 <sup>-17</sup>	1,4·10 <sup>-4</sup>
	Mn(OH) <sub>2</sub>	4·10 <sup>-14</sup>	1,9·10 <sup>-3</sup>
	Cu(OH) <sub>2</sub>	2,2·10 <sup>-20</sup>	1,47·10 <sup>-5</sup>
	Cd(OH) <sub>2</sub>	2,3·10 <sup>-14</sup>	2,6·10 <sup>-3</sup>
	Ni(OH) <sub>2</sub>	1,6·10 <sup>-14</sup>	1,5·10 <sup>-3</sup>
	Co(OH) <sub>2</sub>	1,3·10 <sup>-15</sup>	6,25·10 <sup>-4</sup>

Химическая устойчивость сульфидов переходных металлов с низким отношением S/Me относительно высока и снижается по мере перехода к сульфидам с большим содержанием серы. В воде сульфиды этой группы

практически нерастворимы (сульфид хрома под влиянием воды необратимо гидролизуется). С разбавленными минеральными кислотами сульфиды  $d$ -элементов взаимодействуют медленно или вообще ими не разлагаются. Взаимодействуют с горячими концентрированными соляной и серной кислотами, меньше с азотной кислотой. Образующиеся при этом соли азотной, соляной и серной кислот  $sp$ - и  $d$ -элементов, соединения которых указаны в таблице 3.4, хорошо растворимы в воде, кроме сульфата и хлорида свинца. Кислородом воздуха сульфиды  $d$ -элементов окисляются до соответствующих оксидов, являющихся практически нерастворимыми веществами.

Многие сульфиды при нагревании без доступа воздуха не претерпевают разложения. Но некоторые из них при этом теряют серу. Например, пирит  $FeS_2$  при сильном нагревании распадается на  $FeS$  и серу. При нагревании в токе кислорода или воздуха большинство сульфидов переходит в оксиды, а иногда частично и в сульфаты [180, 181].

Из анализа свойств сульфидов можно сделать следующие выводы. Если при изготовлении серных композитов в результате реакций взаимодействия серы с другими сырьевыми компонентами будут образовываться:

а) сульфиды щелочных металлов, то серные композиты будут отличаться низкой водостойкостью;

б) сульфиды  $d$ -элементов, то серные композиты будут характеризоваться, в основном, высокой водостойкостью, а также устойчивостью к разбавленным минеральным кислотам;

в) сульфиды щелочноземельных металлов, а также элементов, имеющих  $sp$ -валентные электроны, то коррозионная устойчивость серных композитов будет определяться растворимостью продуктов химических превращений указанных сульфидов (таблицы 3.3 и 3.4).

Таким образом, при проектировании составов серных композитов 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).

В том случае, когда нет возможности избежать образования нежелательных сульфидов, для повышения коррозионной стойкости серных композитов можно использовать различные методы: создание на поверхности наполнителя и

заполнителя слоя аппретирующего вещества, который позволит снизить количество образующегося сульфида; обработка поверхности готовых изделий гидрофобизирующими веществами; использование различных добавок, повышающих плотность изделий и снижающих водо- и паропроницаемость и т.д. [169].

### **Выводы**

1. 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.

2. 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».

3. Декомпозиция рассматриваемого свойства (или группы свойств) по явлениям, процессам и фазам с выделением элементарных факторов является основой для выделения и ранжирования управляющих рецептурно-технологических факторов.

4. Научно обоснован выбор дисперсной фазы 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.

В том случае, когда нет возможности избежать образования нежелательных сульфидов, для повышения коррозионной стойкости серных композитов можно использовать различные методы: создание на поверхности наполнителя и заполнителя слоя аппретирующего вещества, который позволит снизить количество образующегося сульфида; обработка поверхности готовых изделий гидрофобизирующими веществами; использование различных добавок, повышающих плотность изделий и снижающих водо- и паропроницаемость и т.д.

## ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

### 4.1. Структурообразование наномодифицированных серных вяжущих веществ

Для повышения качества строительных материалов на основе серы разработано несколько способов [2, 7]: *физический* (введение дисперсных фаз), *химический* (добавление химических добавок, вступающих во взаимодействие с серой) и *физико-химический* (введение добавок, обладающих поверхностно-активными свойствами и способных вступить во взаимодействие с серой). Все эти способы обеспечивают формирование аморфно-кристаллической структуры серы, причем кристаллическая фаза имеет мелкозернистую структуру, изменение внутреннего напряженного состояния (снижение величины внутренних напряжений и их делокализацию в объеме композита), что приводит к повышению показателей эксплуатационных свойств. Закономерности влияния различных управляющих факторов, определяющих механизмы действия традиционных способов, на структуру и свойства серных материалов достаточно хорошо изучены. Однако работ по исследованию влияния комплексных способов управления процессом структурообразования крайне мало.

Очевидно, что с физико-химических позиций и теории композиционных материалов целесообразно совмещение физического и физико-химического способов. Это позволит интенсифицировать взаимодействия на границе раздела фаз (повысить весомость интегративных свойств системы – строительного материала [126]) и получить желаемый синергетический эффект от влияния дисперсной фазы и химически-активных добавок.

Физический способ предполагает активацию поверхности дисперсной фазы посредством термической обработки. При этом наполнитель может испытывать структурные преобразования, которые могут оказывать неоднозначное влияние на свойства материала. Рассмотрим структурные изменения талька и глины Лягушевского месторождения (ферроборовый шлак как продукт высокотермического синтеза предположительно не претерпевает структурных преобразований).

На рисунках 4.1...4.3 представлены рентгенограммы образцов технического нетермообработанного талька и подвергнутого термообработке при температурах 700 и 850 °С в течение 5...6 часов. Как известно [164], при

нагревании талька конституционная вода, связанная в виде групп  $\text{OH}^-$ , до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  удаляется в небольших количествах, более энергично – в интервале температур  $600\dots 800\text{ }^\circ\text{C}$  и в наибольшей степени – в интервале  $800\dots 1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Начиная от  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и особенно при температуре выше  $750\text{ }^\circ\text{C}$  образуются силикаты магния и кремнезем:

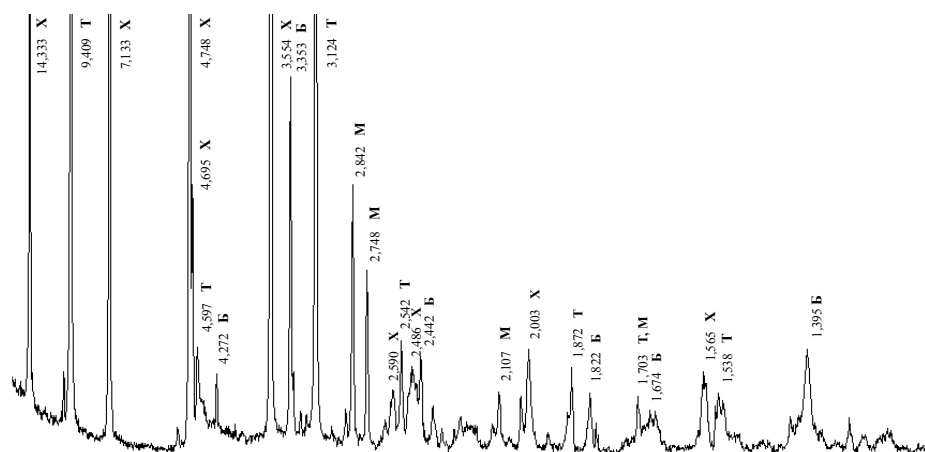


Рисунок 4.1 – Рентгенограмма технического талька  
(условные обозначения: Т – тальк, М – магнезит, Б –  $\beta$ -кварц, X – хлорит)

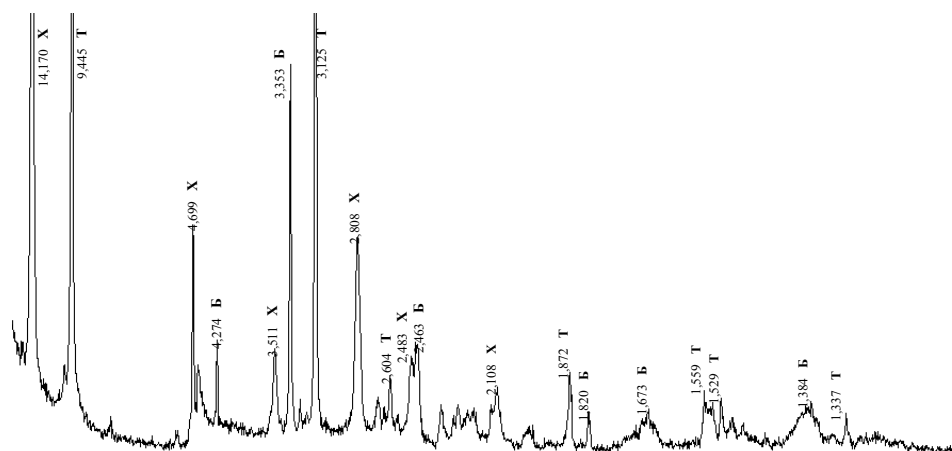


Рисунок 4.2 – Рентгенограмма термообработанного при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  талька  
(условные обозначения: Т – тальк, Б –  $\beta$ -кварц, X – хлорит)

На рентгенограмме образца нетермообработанного технического талька наблюдаются интенсивные дифракционные максимумы (рисунок 4.1), причем наиболее интенсивные из них находятся в интервале углов  $2\theta = 6\dots 34^\circ$ . Часть этих максимумов принадлежит тальку ( $9,409$ ;  $4,597$ ;  $3,123$ ;  $2,542\text{ \AA}$  и т.д.), другая – примесным минералам (кварц, магнезит, хлорит).

Сопоставление значений межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов на рентгенограммах рисунков 4.1...4.3 позволяет полагать, что

повышение температуры термообработки приводит к уменьшению степени закристаллизованности материала, разложению кристаллических решеток одних минералов (талька, магнезита и др.) и образованию других (силикатов магния, кремнезема, периклаза).

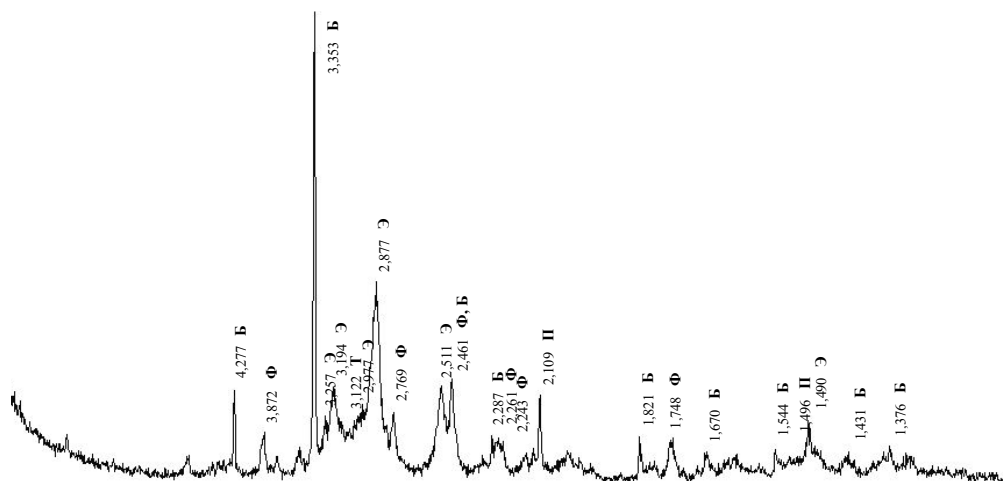


Рисунок 4.3 – Рентгенограмма термообработанного при 850 °С талька (условные обозначения: Т – тальк, Б – β-кварц, Э – энстатит, Ф – форстерит, П – периклаз)

Например, на рентгенограмме термообработанного при 700 °С талька (рисунок 4.2) интенсивных дифракционных максимумов значительно меньше, чем на рентгенограмме нетермообработанного талька. На рентгенограмме термообработанного при 850 °С талька (рисунок 4.3) наиболее интенсивный максимум принадлежит β-кварцу. Кроме линий, принадлежащих β-кварцу (4,276; 3,353; 2,287; 1,821; 1,670; 1,544; 1,431; 1,376 Å), наблюдается появление максимумов, принадлежащих периклазу (2,109; 1,496 Å) и силикатам магния: энстатиту  $Mg_2(Si_2O_6)$  и форстериту  $Mg_2(SiO_4)$ . Энстатиту принадлежат дифракционные максимумы при 3,193; 2,976; 2,877; 2,510; 2,492; 1,494; 1,490; 1,481 Å. Он является цепочечным силикатом магния группы ромбических пироксенов. В структуре энстатита тетраэдрические группы  $[SiO_4]^{4-}$  соединены через две вершины в бесконечные цепи. Форстериту принадлежат дифракционные максимумы при 5,101; 3,872; 2,769; 2,461; 2,260; 2,243; 1,748; 1,743 Å.

Этот минерал является островным ортосиликатом группы оливина. Кремнекислородный мотив – изолированные тетраэдрические группы  $[SiO_4]^{4-}$ , ионы кислорода в структуре форстерита образуют плотную, близкую к

гексагональной упаковке, в октаэдрических пустотах которой расположены ионы  $Mg^{2+}$ , а в тетраэдрических –  $Si^{4+}$ .

На рисунке 4.4 показана зависимость интенсивности ( $I$ , имп/с) наиболее характерных линий для талька ( $d = 3,12 \text{ \AA}$ ) и  $\beta$ -кварца ( $d = 3,34 \text{ \AA}$ ) от температуры термообработки материала. Как видно из рисунка 4.4, с повышением температуры термообработки интенсивность линии  $d = 3,12 \text{ \AA}$  снижается, уменьшаясь с 4125 имп/с для нетермообработанного талька до 3830 и 230 имп/с для термообработанного, соответственно, при 700 и 850 °С, что также свидетельствует о разрушении кристаллической структуры материала талька.

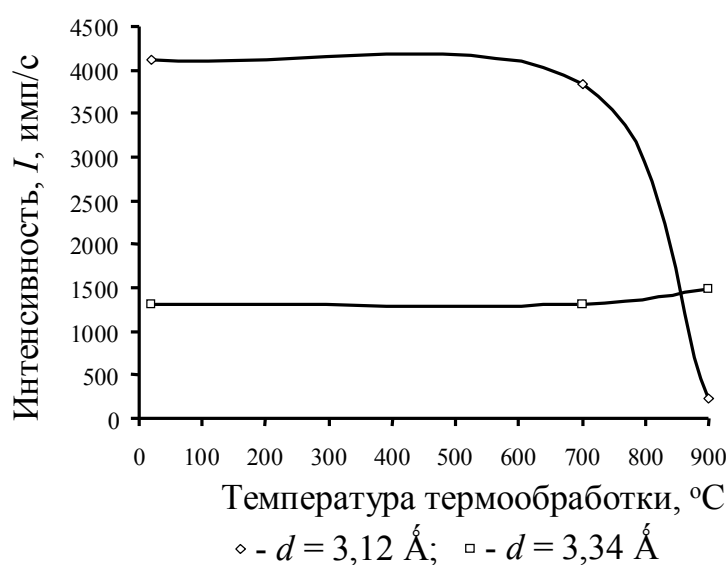


Рисунок 4.4. – Зависимость интенсивности линий  $d = 3,12 \text{ \AA}$  и  $d = 3,34 \text{ \AA}$  от температуры термообработки талька

Интенсивность характерной линии  $\beta$ -кварца ( $d = 3,34 \text{ \AA}$ ) для нетермообработанного и термообработанного при 700 °С талька остается почти неизменной и несколько возрастает для термообработанного при 850 °С талька. Следовательно, при разложении талька незначительная часть образующегося кремнезема переходит в кристаллическое состояние, остальная часть находится в аморфном виде.

На рисунках 4.5...4.7 представлены рентгенограммы глины Лягушевского месторождения Пензенской области. Глины являются осадочными породами, имеющими весьма сложный минералогический состав [166, 167].

Размеры частиц глинистых минералов большей частью не превышают 0,01 мм. По кристаллической структуре глинистые минералы относятся к слоистым или псевдослоистым силикатам. Высокая удельная поверхность,



изоморфные замещения, обилие сколов кристаллической решетки и нескомпенсированных зарядов придает глинистым минералам катионнообменную способность. В состав минералов входят слои, состоящие из кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров, эти слои объединяются в элементарные пакеты, совокупность которых формирует частицу минерала [167]. Также они способны химически связывать воду, что может оказывать существенное влияние на качество материалов, синтезируемых по «горячим» технологиям. Поэтому для повышения активности таких минералов применяют физическое модифицирование дисперсных фаз, заключающееся в их термической обработке.

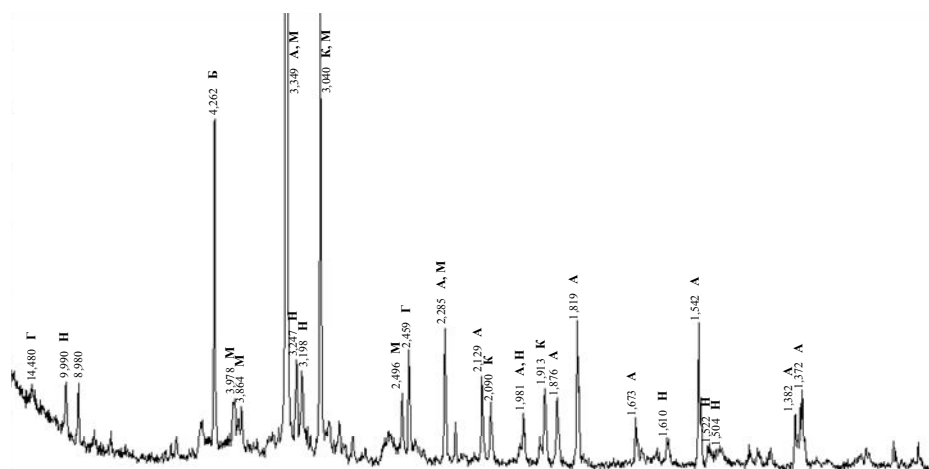


Рисунок 4.5 – Рентгенограмма глины Лягушевского месторождения (условные обозначения: М – монтмориллонит, А –  $\alpha$ -кварц, Н – нонтронит, Г – глаголевит, К – кальцит)

По данным работы [186] представленная глина относится к группе монтмориллонитовых глин, имеющих значение  $\zeta$ -потенциала =  $-13,7$  мВ, емкость катионного поглощения – 44 мг-экв/100 г глины. Анализ рентгенограммы, представленной на рисунке 4.5, показывает, что глина Лягушевского месторождения содержит смектиты и кварц. Из группы смектитов в анализируемой глине представлены следующие минералы:

- монтмориллонит: химическая формула  $\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (3,978; 3,864; 3,349; 3,040; 2,496; 2,285 Å);
- нонтронит: химическая формула  $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_{0,33}[\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33}]\text{Fe}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (9,990; 3,247; 3,198; 1,981; 1,610; 1,522; 1,504 Å);
- глаголевит: химическая формула  $\text{Na}(\text{Mg},\text{Al})_6[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH},\text{O})_8$  (14,480; 2,459 Å).

Также на рентгенограмме обнаружены максимумы, принадлежащие  $\alpha$ -кварцу (4,262; 3,349; 2,285; 2,129; 1,981; 1,876; 1,819; 1,673; 1,542; 1,382; 1,372 Å).

Кроме того, установлено наличие примесных минералов, например, кальцита (3,040; 2,090; 1,913 Å).

Термическая обработка глины приводит к структурным изменениям, которые вызваны в основном структурными преобразованиями минералов группы смектитов (рисунки 4.6 и 4.7). Изменение относительной интенсивности характерных максимумов представлено в таблице 4.1.

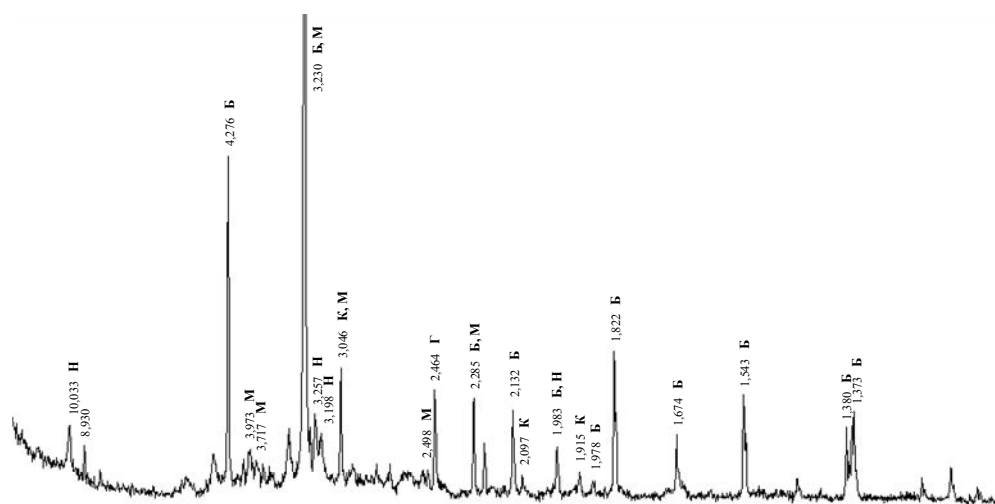


Рисунок 4.6 – Рентгенограмма глины Лягушевского месторождения, термообработанной при 700 °С  
(условные обозначения: М – монтмориллонит, Б –  $\beta$ -кварц, Н – нонтронит, Г – глаголевит, К – кальцит)

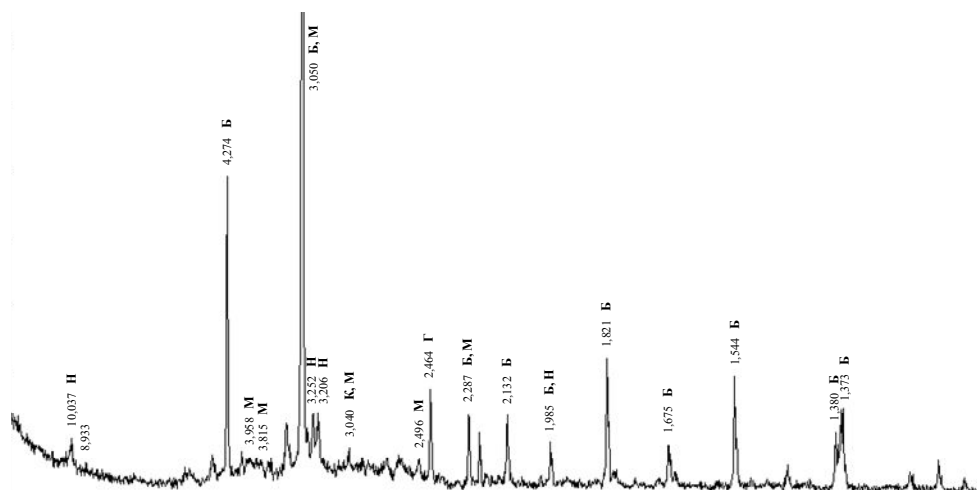


Рисунок 4.7 – Рентгенограмма глины Лягушевского месторождения, термообработанной при 800 °С  
(условные обозначения: М – монтмориллонит, Б –  $\beta$ -кварц, Н – нонтронит, Г – глаголевит, К – кальцит)

Таблица 4.1 – Изменение относительной интенсивности характерных максимумов

№ п/п	Минерал	Межплоскостное расстояния, Å	Относительная интенсивность максимумов для глины до и после термической обработки, %		
			необработанный	700 °С	800 °С
1.	Глаголевит	14,48	6,27	0	0
2.	β-кварц	4,260-4,280	23,75	20,83	24,86
3.	Монтморрилонит	3,863	4,75	3,2	3,11
4.	β-кварц	3,349	100		
5.	Нонтронит	3,247	7,82	6,78	5,78
6.	Монтморрилонит	3,040-3,046	31,57	8,53	3,11
7.	Глаголевит	2,459	9,00	8,44	7,24
8.	Монтморрилонит	2,285	9,92	6,89	6,81
9.	β-кварц	1,818	10,34	9,69	11,07
10.	β-кварц	1,542	9,92	7,02	9,57

Из данных таблицы 4.1 следует, что интенсивные структурные преобразования происходят с монтморрилонитом. С β-кварцем структурные преобразования не происходят. При этом наблюдается некоторое увеличение относительной интенсивности максимумов, принадлежащих β-кварцу, после термической обработке при 800 °С. Это можно объяснить частичной кристаллизацией образующегося при термическом разложении алюмосиликатов, начинающимся при температурах более 450 °С [166, 167].

Введение активированных наполнителей (талька, глины Лягушевского месторождения или ферроборового шлака) приводит к закономерным изменениям кристаллической структуры серы (рисунки 4.8...4.10). Анализ рентгенограмм и их сопоставление с рентгенограммой серы (рисунок 4.11) показывает, что наблюдается смещение основных максимумов серы (таблица 4.2), свидетельствующее о формировании ее мелкокристаллической структуры.

Дополнительно в таблице 4.2 представлены данные по плотности дислокаций, формирующихся в серных композитах. Расчет плотности дислокации проведен по методике, представленной в работе [187], основанной на предположении, что вокруг зерен дисперсной фазы формируется поле напряжений, снижение величины которого возможно в результате образования дислокационных петель длиной:

$$L_d = \frac{3}{2} v_f V_o \sqrt{\frac{\varepsilon}{b r_f^3}}$$

И ПЛОТНОСТЬЮ

$$\rho_d = \frac{L_d}{V_0} = \frac{3}{2} v_f \sqrt{\frac{\varepsilon}{b r_f^3}},$$

где  $\varepsilon$  – деформация (для серы  $\varepsilon = 0,11$ );  $r_f$  – радиус частицы наполнителя;  
 $\mathbf{b}$  – вектор Бюргера (для серы  $\mathbf{b} = 24 \text{ \AA}$ );  $V_f = v_f V_0$  – объем частиц наполнителя.

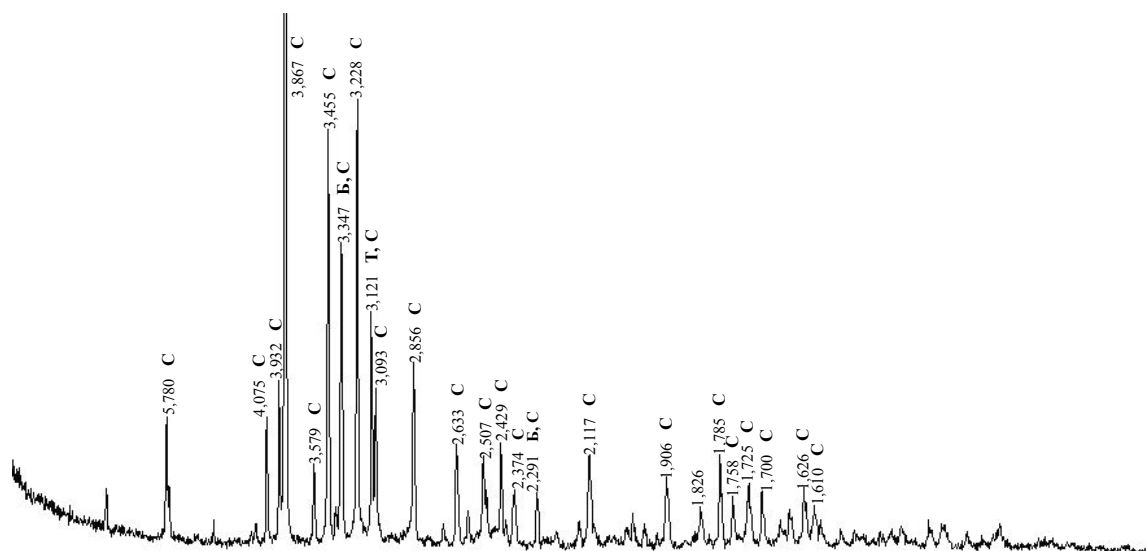


Рисунок 4.8 – Рентгенограмма серного вяжущего, изготовленного на термообработанном при 850 °С тальке  $v_f = 0,25$  (условные обозначения: Т – тальк, Б –  $\beta$ -кварц, С – сера)

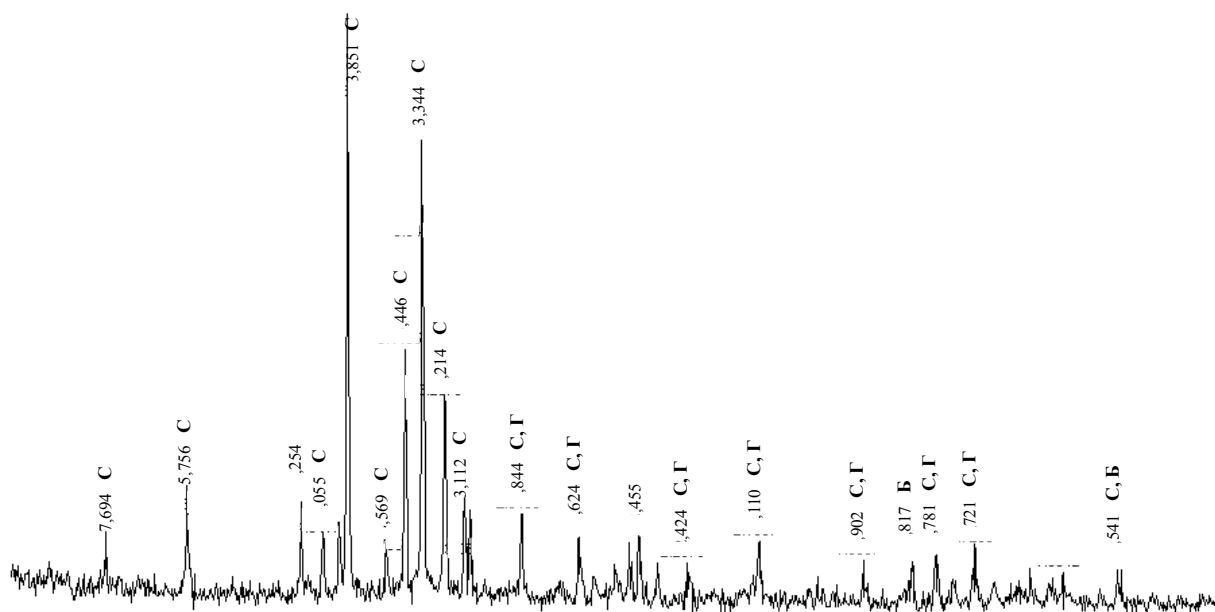


Рисунок 4.9 – Рентгенограмма серного вяжущего, изготовленного на термообработанной при 800 °С глине Лягушевского месторождения  $v_f = 0,35$  (условные обозначения: Г – глина, Б –  $\beta$ -кварц, С – сера)

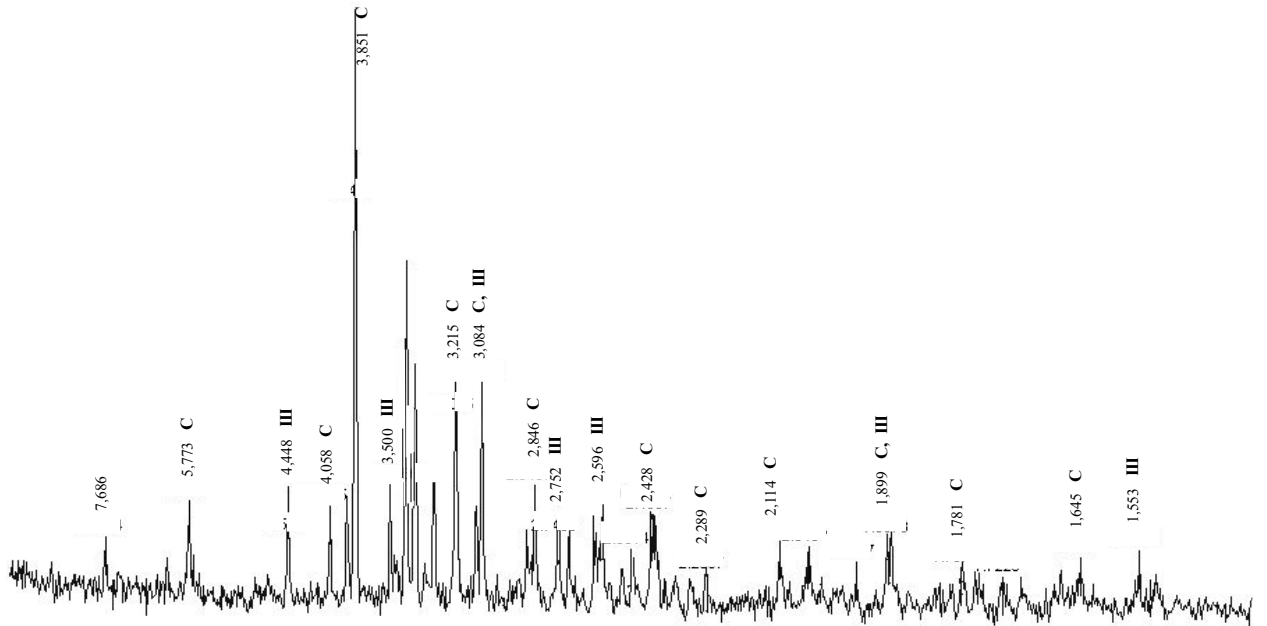


Рисунок 4.10 – Рентгенограмма серного вяжущего, изготовленного на термообработанном ферроборовом шлаке  $v_f = 0,45$  (условные обозначения: III – ферроборовый шлак, С – сера)

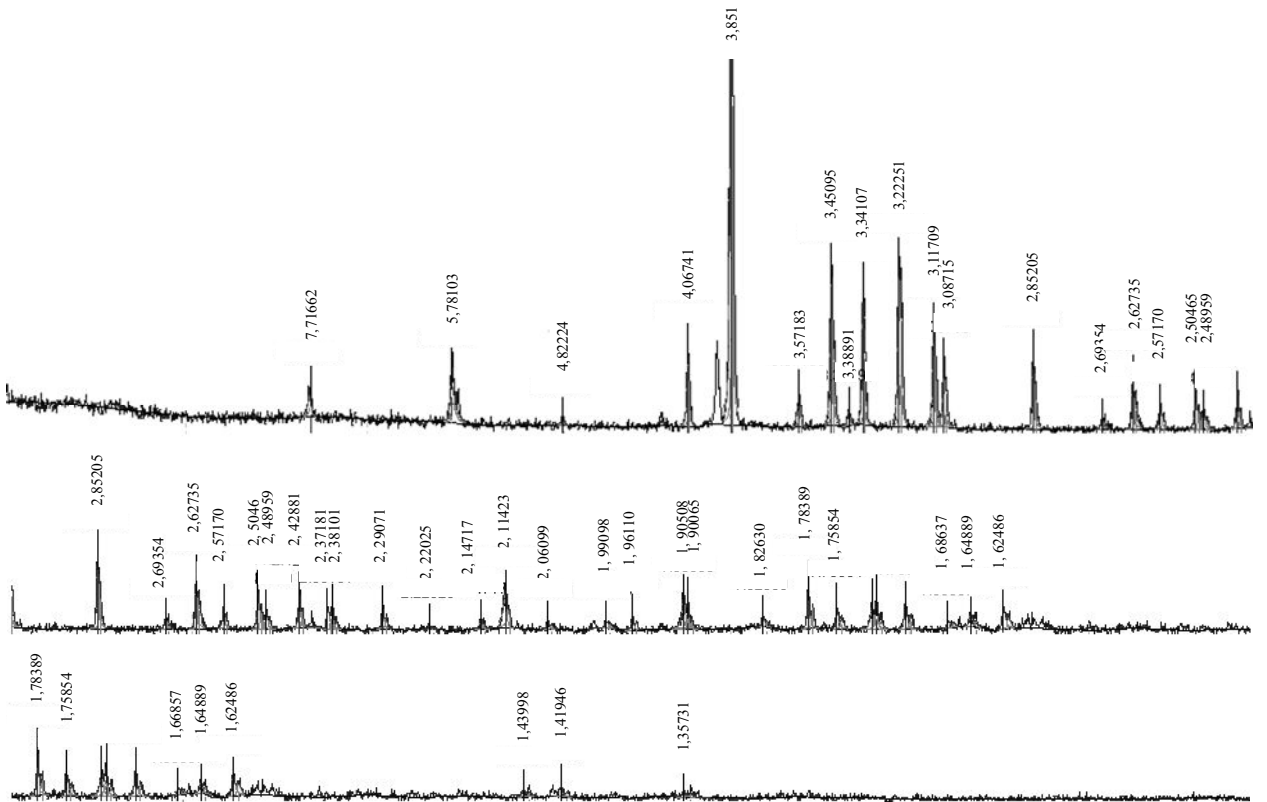


Рисунок 4.11 – Рентгенограмма серы

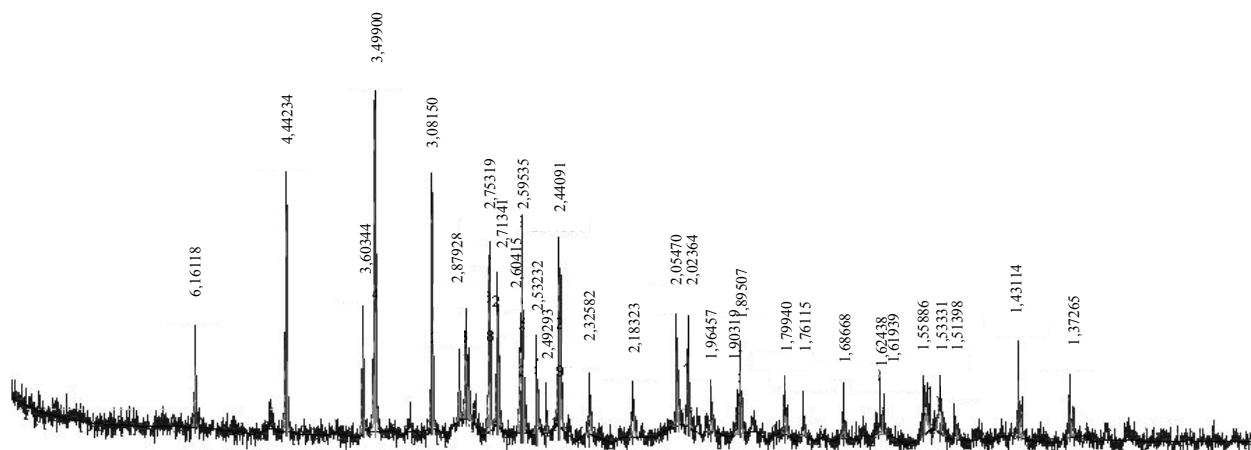


Рисунок 4.12 – Рентгенограмма ферроборового шлака

Из таблицы 4.2 видно, что увеличение степени заполнения приводит к снижению плотности дислокаций при увеличении диаметра частиц наполнителя. В работе [2] показано, что для ненаполненной серы плотность дислокаций равна  $2,08 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$  при значении межплоскостного расстояния  $3,864 \text{ \AA}$  ( $I_{\text{отн}} = 100 \%$ ). В данном исследовании также наблюдается смещение межплоскостного расстояния линии  $\text{HLK} = 3,85 \text{ \AA}$  на величину, равную  $0,0107 \text{ \AA}$  ( $3,861 \text{ \AA}$ ). Указанное свидетельствует о формировании в образцах ненаполненной серы высоких внутренних напряжений, существенно увеличивающих плотность дислокаций. Введение термоактивированных наполнителей способствует снижению плотности дислокаций.

Таблица 4.2 – Параметры кристаллической структуры серных композитов на различных термообработанных наполнителях

Вид наполнителя	Объемная степень заполнения	Радиус частиц наполнителя, мкм	Отклонение межплоскостного расстояния*, $\text{\AA}$	Плотность дислокаций $\rho_d \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$
Тальк	0,25	1,1	0,017	2,23
Глина Лягушевского месторождения	0,35	1,83	0,0008	1,43
Ферроборовый шлак	0,45	3,77	0,0011	0,62

Примечание. \* – расчет проводился для серы линии  $\text{HLK} = 3,85 \text{ \AA}$ .

На рисунках 4.8 и 4.13 представлены рентгенограммы образцов серных вяжущих, изготовленных на основе нетермообработанного и термообработанного талька ( $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ) при объемной степени заполнения  $v_f = 0,25$ . Так как в исследуемых серных вяжущих серы содержится значительно больше, чем

наполнителя, на рентгенограммах наиболее интенсивные максимумы принадлежат сере, менее интенсивные – составляющим технического талька и продуктам его термического разложения (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Результаты рентгенофазового анализа

Вид наполнителя								
Тальк (850 °С)			Лягушевская глина (800 °С)			Ферроборовый шлак		
1			2			3		
<i>d</i> , Å	<i>I</i> ,%	<i>И</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> ,%	<i>И</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> ,%	<i>И</i>
5,780	13,54	С	7,694	5,79	С	5,773	11,40	С
4,075	13,79	С	5,756	16,61	С	4,448	18,18	Ш
3,932	17,02	С	4,254	14,66	–	4,058	12,09	С
3,867	100,00	С	4,055	9,82	С,Г	3,918	15,57	–
3,579	9,29	С	3,917	11,55	–	3,851	100,00	С
3,455	40,84	С	3,851	100,00	С,Г	3,602	17,86	Ш
3,347	30,14	Б,С	3,569	8,52	С	3,500	25,93	Ш
3,228	43,51	С	3,446	37,30	С,Г	3,444	18,29	С
3,121	23,53	С,Т	3,344	76,99	С,Б	3,333	21,02	С
3,093	15,48	С	3,214	36,92	С	3,215	40,06	С
2,856	19,03	С	3,112	15,52	С	3,116	17,52	С
2,633	11,33	С	2,844	16,11	С,Г	3,084	47,53	С,Ш
2,507	9,88	С	2,624	8,75	С,Г	2,879	6,75	Ш
2,429	11,12	С	2,499	4,39	С,Г	2,846	10,40	С
2,117	9,99	С	2,455	8,64	–	2,752	14,10	Ш
1,785	10,13	С	2,424	11,89	С,Г	2,713	12,75	Ш
			2,110	8,61	С,Г	2,621	8,70	С
			1,902	6,76	С,Г	2,596	14,30	Ш
			1,817	7,02	Б	2,533	8,96	Ш
			1,781	9,42	С,Г	2,501	9,25	С
			1,754	4,58	С,Г	2,441	17,43	Ш
			1,721	7,38	С,Г	2,428	13,87	С
			1,541	7,47	С,Б	2,370	4,88	С
						2,330	6,40	Ш
						2,289	7,12	С
						2,114	6,98	С

## Продолжение таблицы 4.3

						1,899	7,78	С,Ш
						1,781	8,24	С
						1,645	4,19	С
						1,553	6,61	Ш
						1,535	5,17	Ш

Примечания: И – идентифицируемая фаза, С – сера, Б –  $\beta$ -кварц, Ш – шлак; Г – глина, «-» – неидентифицированная фаза.

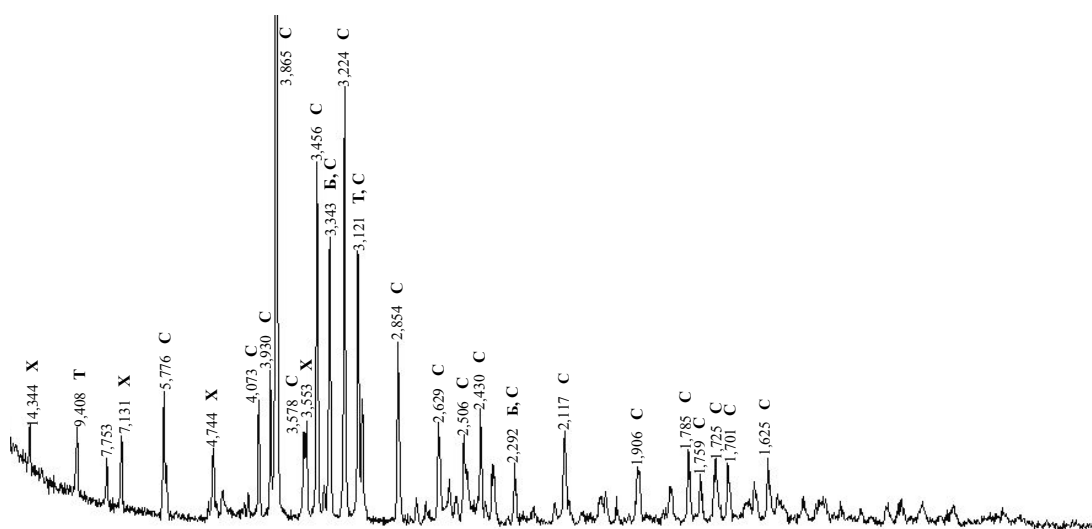


Рисунок 4.13 – Рентгенограмма серного вяжущего, изготовленного на техническом тальке (условные обозначения: Т – тальк, Б –  $\beta$ -кварц, Х – хлорит, С – сера)

Сравнение рентгенограмм рисунок 4.8 и рисунок 4.13 показывает, что термообработка наполнителя приводит к снижению количества кристаллической серы и, следовательно, повышению количества рентгеноаморфной серы (предположительно полимерной серы) в материале.

Так, если для нетермообработанного талька интенсивность характерной для серы линии  $d = 3,86 \text{ \AA}$  на рентгенограмме рисунок 4.13 составляет 2933 имп/с, то для термообработанного (рисунок 4.8), соответственно, 2843 имп/с. Известно, что повышение количества полимерной фазы в серных композитах приводит к получению материала с более высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами (см. например, [2]).

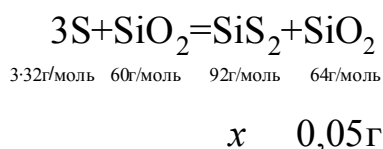
Представляет интерес и была предпринята попытка определить с помощью РФА наличие сульфидов кремния в исследуемых серных материалах, изготовленных на термообработанном  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  тальке. Однако определение



сульфидов кремния с помощью РФА оказалась весьма затруднительным вследствие того, что отдельные дифракционные максимумы серы, а также некоторых составляющих термообработанного талька, почти полностью совпадают с наиболее интенсивными максимумами указанного сульфида. Следовательно, достоверно определить образование сульфидов кремния в серных материалах данным методом не представлялось возможным. Дальнейшие исследования по определению содержания сульфидов методами физико-химического анализа показали, что количество образующих сульфидов кремния относительно невелико, что также затрудняет их обнаружение с помощью РФА.

Для определения количества сульфидов кремния, образующихся в серных композитах, использовали термообработанный при 850...900 °С силикагель с удельной поверхностью 2050 м<sup>2</sup>/кг. Смесь, состоящую из 50 г серы и 15 г силикагеля, нагревали при 155±2 °С в течение 2 часов, кроме того, при таких же условиях нагревали 50 г серы без силикагеля. Потеря массы в первом случае составила 0,56 г (за счет испарения серы и протекания реакции образования сульфидов кремния и газообразного диоксида серы), потеря массы во втором случае составила 0,51 г (за счет испарения серы). Следовательно, потеря массы за счет протекания реакции составила 0,05 г.

Образование 0,05 г диоксида серы сопровождается образованием 0,072 г сульфида кремния SiS<sub>2</sub>:



$$m_{\text{SiS}_2} = \frac{92\text{г/моль} \cdot 0,05\text{г}}{64\text{г/моль}} = 0,072\text{г.}$$

Такое количество сульфида кремния составляет 0,48 % от массы наполнителя и 0,11 % от массы серного композита. Исходя из удельной поверхности термообработанного силикагеля (2050 м<sup>2</sup>/кг), истинной плотности сульфида кремния (1853 кг/м<sup>3</sup>) и предположив, что поверхность наполнителя покрыта слоем сульфида кремния одинаковой толщины, можно найти, что толщина образующегося слоя составляет 1,26 нм. Отсюда очевидно, что экспериментальное определение с применением РФА затруднительно.

На рисунке 4.9 представлена рентгенограмма серного вяжущего, изготовленного на термоактивированной глине Лягушевского месторождения.

Содержание указанного наполнителя составило 35 % по объему. Сопоставление рентгенограмм серы (рисунок 4.11), термообработанной глины (рисунок 4.7) и серного вяжущего на указанном наполнителе показывает, что наблюдаются максимумы при 4,254; 3,917 и 2,455 Å (таблица 4.3), не принадлежащие исходным компонентам (сере и термообработанной глине). Идентифицировать вещества, которым принадлежат установленные максимумы, не удастся. Однако наличие таких максимумов свидетельствует о повышенной химической активности наполнителя.

На рентгенограмме серного вяжущего, изготовленного на ферроборовом шлаке, также обнаружен максимум при 3,918 Å, не принадлежащий исходным компонентам. Кроме того, некоторые максимумы (2,428; 2,370; 2,289; 2,114; 1,781; 1,645 Å) имеют более высокую интенсивность по сравнению с интенсивностью на исходных рентгенограммах (таблица 4.3). Указанное свидетельствует о маскировке новообразующихся соединений в указанных максимумах. Идентифицировать соединения, которым могут принадлежать обнаруженные максимумы не удастся.

Таким образом, установлено, что физический способ модификации дисперсных фаз для серных композитов, изготовленных на алюмо- или магнийсиликатных породах, а также на отходах промышленности, содержащих соединения алюминия, приводит к их термической деструкции, обеспечивающей повышение химической активности наполнителя по отношению к сере.

Химический способ повышения качества серных материалов достаточно продолжительное время развивается во всех странах, в которых проводятся исследования серных материалов. В работах [1, 2] представлены сводные таблицы по химическим компонентам, которые в различное время были использованы в качестве модификаторов для серы. Сущность химического метода заключается в преобразовании серы из кристаллического вещества в аморфно-кристаллическое или в полимерное. Это изменяет условия ее перехода из расплавленного состояния в твердое, что обеспечивает снижение величин термических внутренних напряжений и обеспечивает повышение прочности, стойкости в различных агрессивных средах, а также снижение эмиссии паров серы и оксида серы в окружающую среду.

Как правило, для синтеза аморфно-кристаллической серы применяют органические соединения, содержащие кратные связи, способные вступать в химическое взаимодействие с серой и образовывать сераорганические

соединения, влияющие на условия кристаллизации серы. Такие модификаторы серы часто являются дорогостоящими и токсичными веществами. Технологии синтеза в ряде стран апробированы и в данной работе не рассматриваются.

Перспективным направлением управлением структурообразованием серных материалов является регулирование внутренних напряжений и химической активности дисперсных фаз на границе раздела. Эффективность такого подхода, который получил название физико-химического способа, продемонстрирована в работах [66, 71, 73, 75, 76, 78, 116, 118, 126] (см. главу 1). Однако в рассмотренном способе использовался термически неактивированный наполнитель, способный к сорбции воды, а следовательно, к снижению адсорбции прекурсора (каучука) на его поверхности. В данной работе предлагается использовать термоактивированный наполнитель, на поверхность которого традиционным способом наносится прекурсор – раствор каучука в керосине. Такой способ физико-химической активации предлагается называть комбинированным способом [188].

На рисунках 4.14...4.16 представлены рентгенограммы серного вяжущего, изготовленного с различным содержанием термообработанного при 850 °С талька и одинаковом количестве прекурсора – 1 % каучука СКДН-Н и 1 % керосина от массы серы.

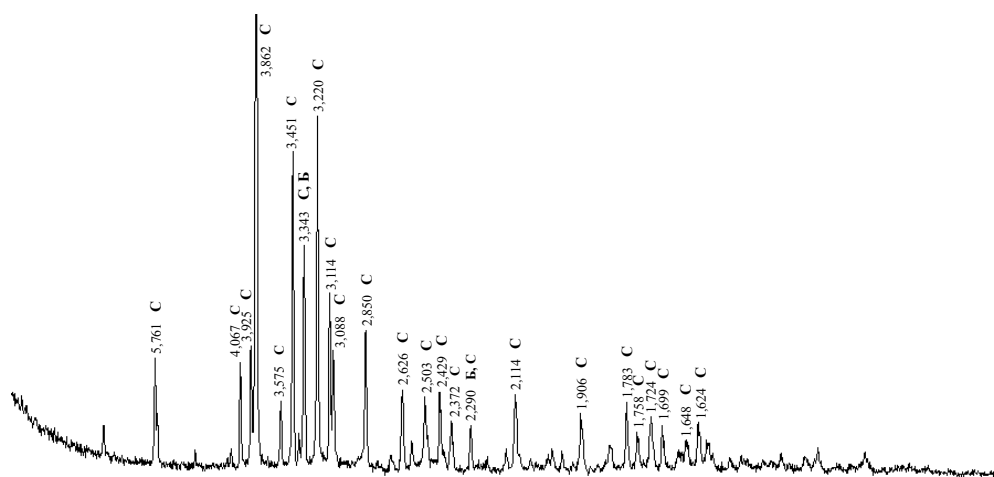


Рисунок 4.14 – Рентгенограмма серного вяжущего, изготовленного на термообработанном при 850 °С тальке с прекурсором ( $v_f = 0,2$ )

Из сравнения рентгенограмм рисунков 4.8 и 4.15, а также данных таблицы 4.3 следует, что введение прекурсора (при одинаковом количестве наполнителя) также снижает количество кристаллической серы и, следовательно, повышает количество полимерной фазы в материале. Так, если без добавки интенсивность

характерной для серы линии  $d = 3,86 \text{ \AA}$  на рентгенограмме рисунка 4.8 составляет 2843 имп/с, то с прекурсором (рисунок 4.15), соответственно, 2761 имп/с.

Кроме того, на рентгенограмме рисунка 4.15 по сравнению с рентгенограммой рисунка 4.8 наблюдается смещение максимумов серы в область больших межплоскостных расстояний, что свидетельствует о внедрении в структуру серы других атомов и образовании твердых растворов.

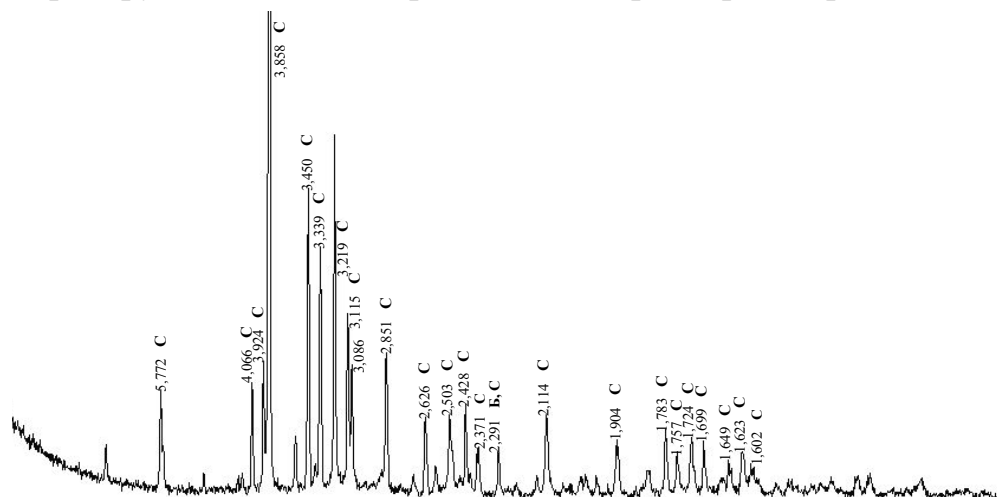


Рисунок 4.15 – Рентгенограмма серного вяжущего, изготовленного на термообработанном при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  тальке с прекурсором ( $v_f = 0,25$ )

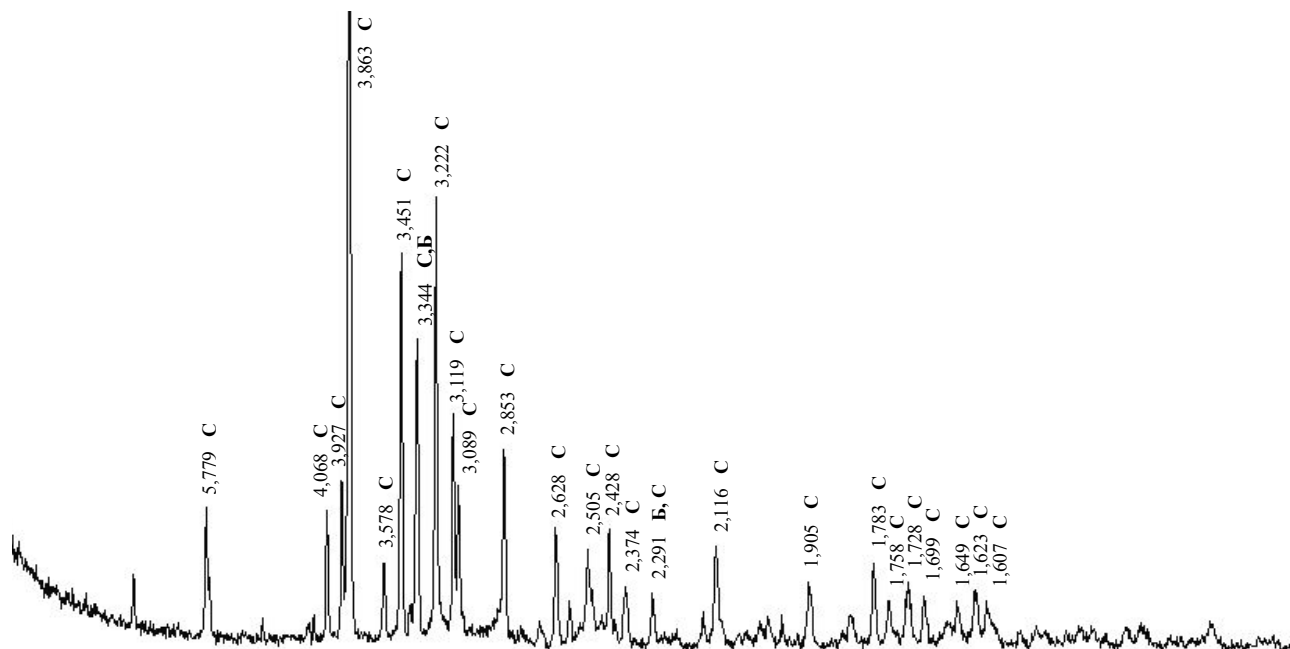


Рисунок 4.16 – Рентгенограмма серного вяжущего, изготовленного на термообработанном при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  тальке с прекурсором ( $v_f = 0,3$ )

Сопоставление данных рисунков 4.14...4.16 показывает, что повышение количества наполнителя в серном вяжущем также приводит к закономерному увеличению количества полимерной фазы в материале. Это наглядно

подтверждают данные рисунка 4.17, на котором показана зависимость интенсивности линии  $d = 3,86 \text{ \AA}$  от степени наполнения серного вяжущего при одинаковом содержании прекурсора. Если при степени наполнения  $v_f = 0,2$  интенсивность линии серы  $d = 3,86 \text{ \AA}$  на рентгенограмме серного вяжущего, изготовленного на термообработанном при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  тальке, составляет 2860 имп/с, то при степени наполнения  $v_f = 0,25$  и  $v_f = 0,3$  интенсивность указанной линии составляет, соответственно, 2761 и 2693 имп/с.

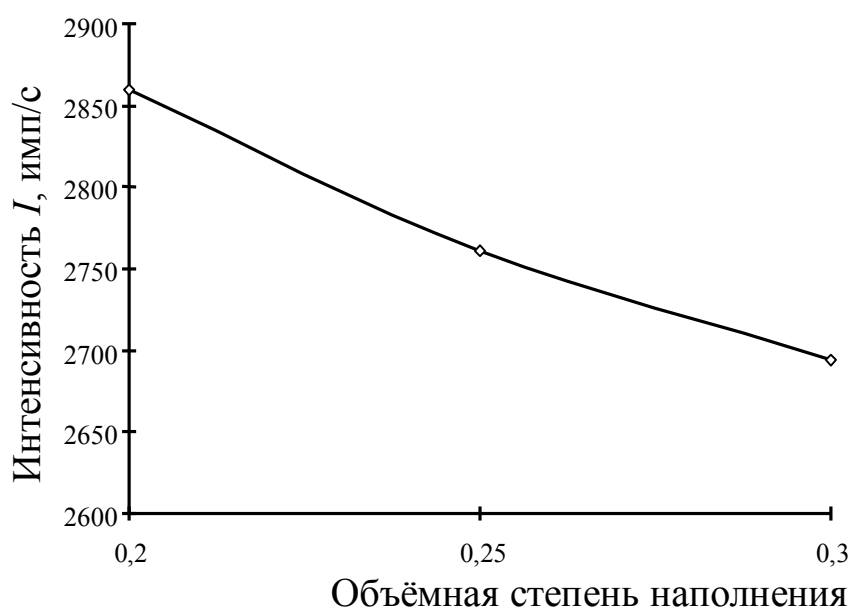


Рисунок 4.17 – Зависимость интенсивности линии  $d = 3,86 \text{ \AA}$  от степени наполнения серного вяжущего на тальке

Нанесение на поверхность термообработанной глины Лягушевского месторождения и ферроборового шлака также приводит к структурным изменениям (рисунки 4.18 и 4.19, таблица 4.4), которые заключаются в смещении межплоскостных расстояний в область больших значений, свидетельствующее о внедрении в структуру серы других атомов.

Указанное также следует из закона Вегарда [189], который определяет зависимость периода периодичности (для кубических кристаллов) или межатомных расстояний (для кристаллов другой формы) от состава и индивидуальных характеристик взаимодействующих фаз:

$$d_{AB} = d_A C_A + d_B C_B,$$

где  $d_i$  – межплоскостное расстояние для веществ  $A$ ,  $B$  и  $AB$ ;  $C_i$  – концентрации веществ  $A$  и  $B$ .

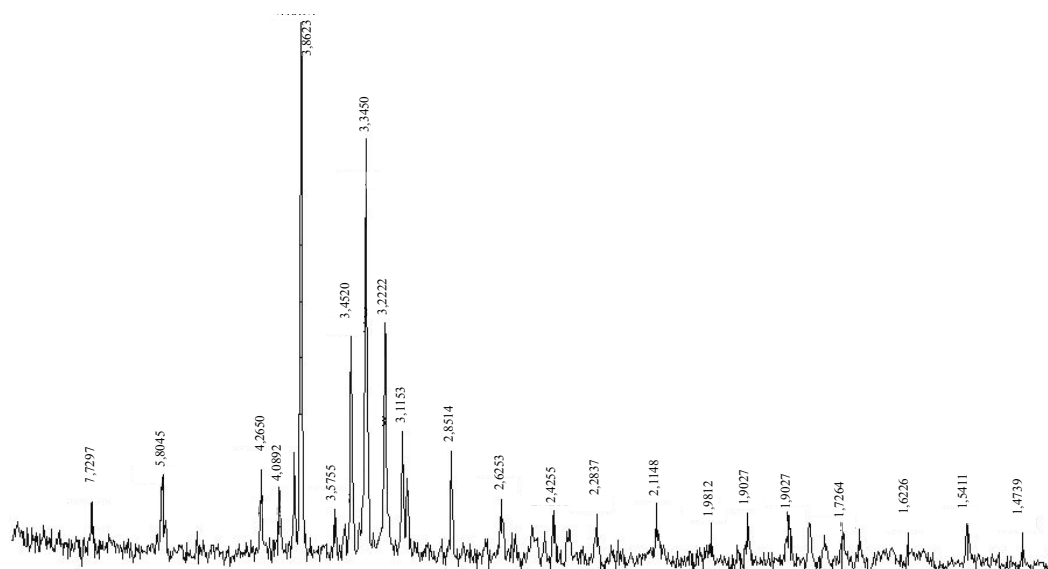


Рисунок 4.18 – Рентгенограмма серного вяжущего, изготовленного на термообработанной при 800 °С глине Лягушевского месторождения с прекурсором ( $v_f = 0,35$ )

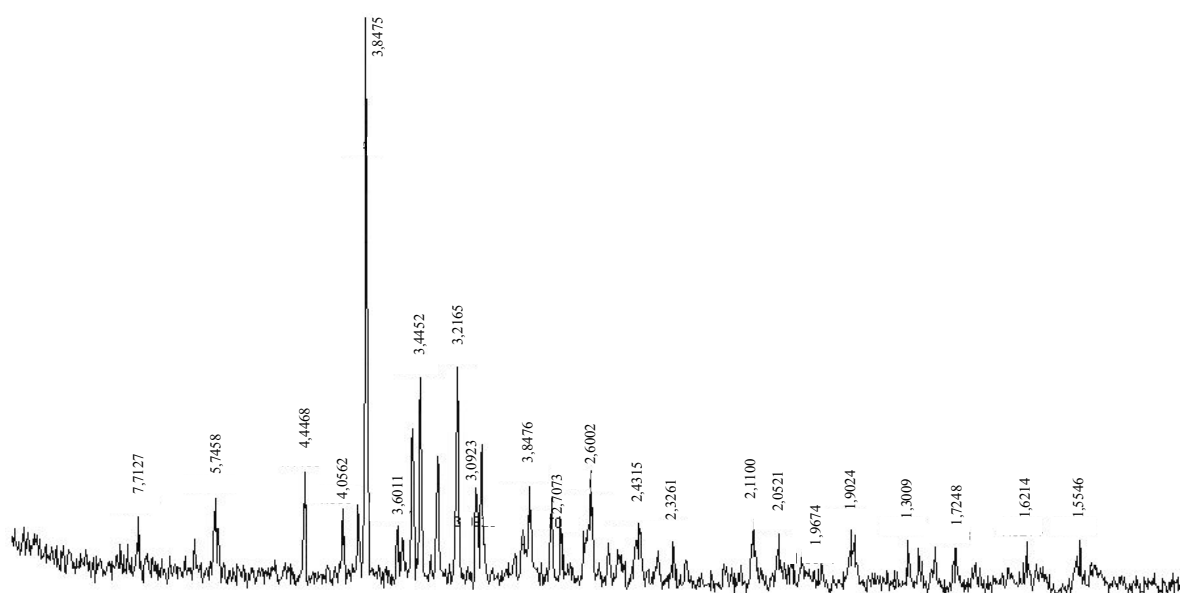


Рисунок 4.19 – Рентгенограмма серного вяжущего, изготовленного на ферроборовом шлаке с прекурсором ( $v_f = 0,45$ )

Таблица 4.4 – Межплоскостные расстояния для линии с  $I_{отн} = 100\%$

Наполнитель	Без прекурсора		С прекурсором	
	$d, \text{Å}$	$\Delta d, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$\Delta d, \text{Å}$
Глина Лягушевского месторождения	3,8508	0,0008	3,864	0,0140
Ферроборовый шлак	3,8511	0,0011	3,8569	0,0069

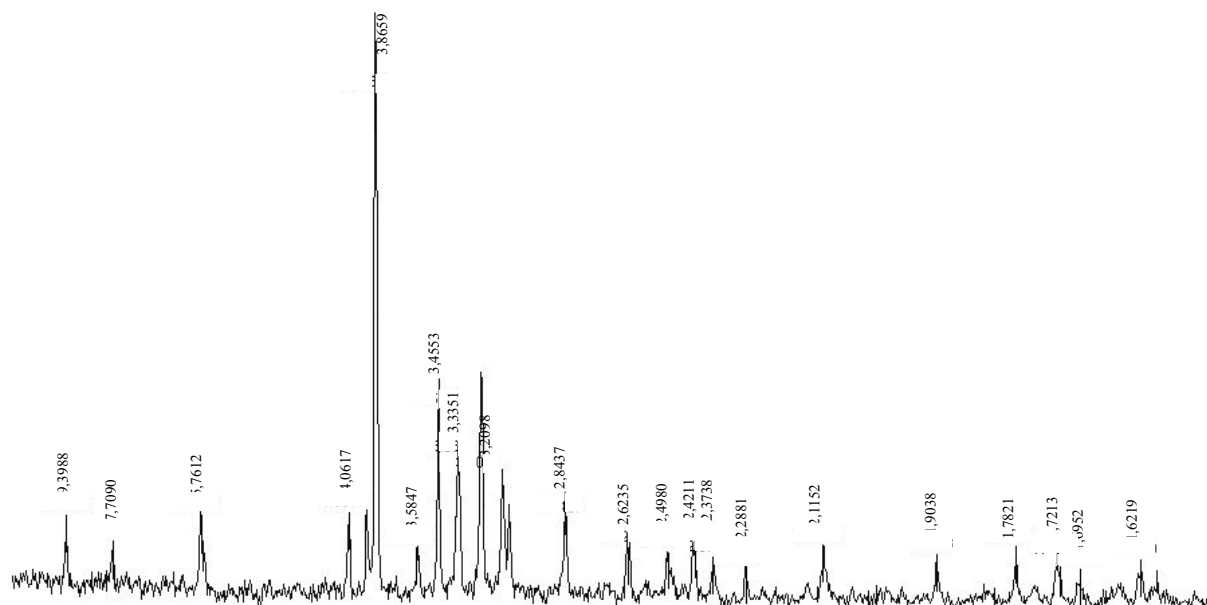


Рисунок 4.20 – Рентгенограмма серного вяжущего, изготовленного на термообработанном при 850 °С тальке с прекурсором состава 1:3 ( $v_f = 0,25$ )

Состав прекурсора также оказывает некоторое влияние на структурообразование серных вяжущих веществ. Так, сопоставление значений межплоскостных расстояний для линии с  $I_{отн} = 100\%$  для рентгенограмм образца серного вяжущего на термообработанной тальке ( $v_f = 0,25$ ), на поверхность которого нанесен прекурсор состава каучук СКДН-Н : керосин = 1 : 1 (рисунок 4.15) и прекурсор состава 1 : 3 (рисунок 4.20) показывает, что также наблюдается смещение линии в область больших межплоскостных расстояний (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Межплоскостные расстояния для линии с  $I_{отн} = 100\%$

Наполнитель	Прекурсор состава 1:1		Прекурсор состава 1:3	
	$d, \text{Å}$	$\Delta d, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$\Delta d, \text{Å}$
Тальк, термообработанный при 850 °С	3,8580	0,0080	3,8659	0,0159

Дополнительно были проведены исследования методом оптической микроскопии. Результаты исследований, проведенных с применением оптического микроскопа «Eclipse MA200» (глава 2), представлены в таблице 4.6. Остается дискуссионным вопрос о выполнении дисперсными фазами функции центров кристаллизации серы. В работах [7, 13, 16, 17, 31, 94] высказывает предположение, что наполнители в соответствии с традиционными представлениями являются центрами кристаллизации серы, в работах [2, 3, 11] – высказано мнение о том, что наполнители, коэффициент теплопроводности

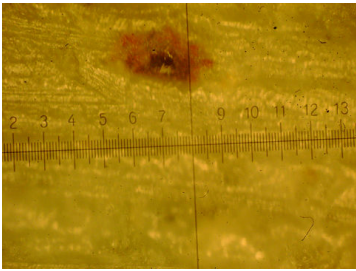
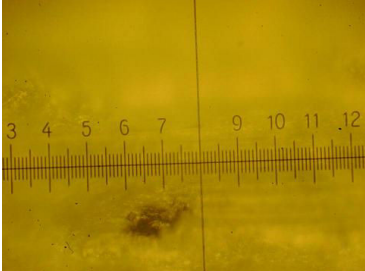

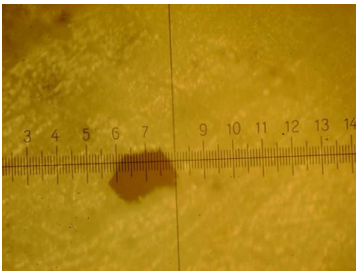
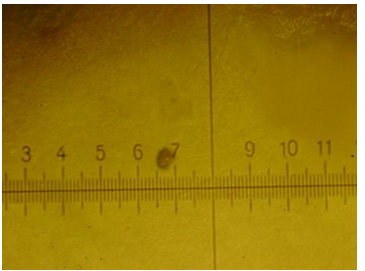

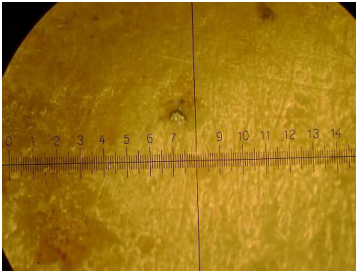
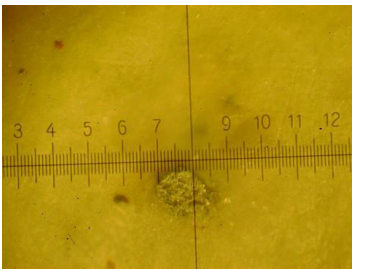

которых варьируется в диапазоне значений 0,49...13,0 Вт/(м·К), не являются центрами кристаллизации серы.

Анализ данных таблицы 4.6 показывает, что термоактивированные наполнители не являются центрами кристаллизации серы.

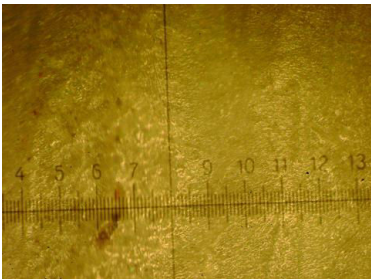
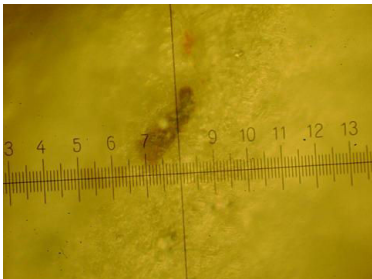
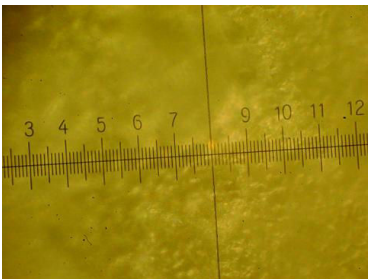

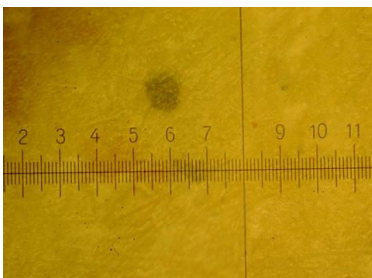
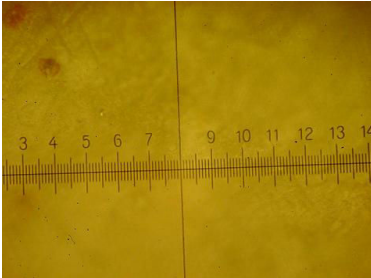
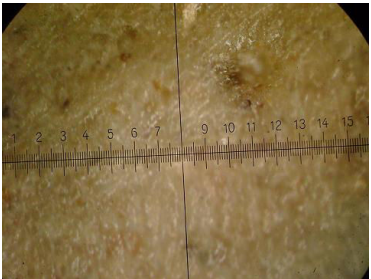
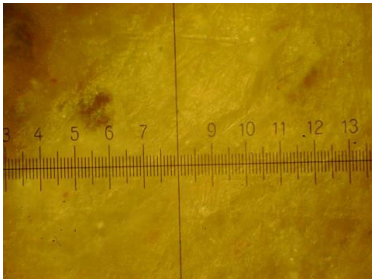
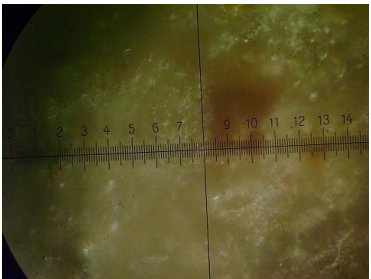
Таким образом, исследование процессов структурообразования серных вяжущих веществ показывает, что физический и физико-химический комбинированный метод оказывают существенное влияние на структуру серы: наблюдается смещение межплоскостных расстояний в область больших значений, свидетельствующее о внедрении в ее кристаллическую структуру атомов других элементов и об образовании твердых растворов.






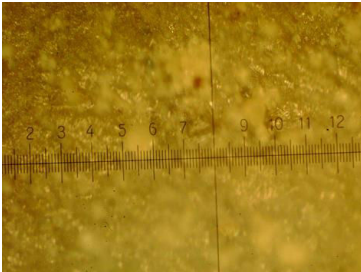
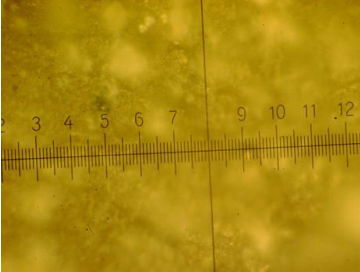
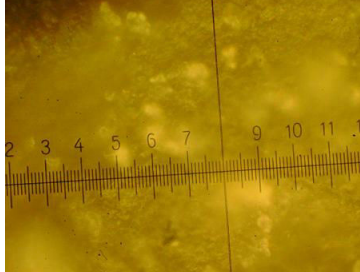
Таблица 4.6 – Результаты оптических исследований

№ п/п	Состав	Увеличение, крат		
		200 <sup>x</sup>	500 <sup>x</sup>	1000 <sup>x</sup>
1	2	3	4	5
1.	Сера + тальк технический ( $v_f = 0,3$ )			
2.	Сера + термообработанный при 900 °С тальк ( $v_f = 0,3$ )			
3.	Сера + термообработанный при 900 °С тальк ( $v_f = 0,3$ ) + прекурсор 1:3			

Продолжение таблицы 4.6

1	2	3	4	5
4.	Сера + глина Лягушевская ( $v_f = 0,4$ )			
5.	Сера + термообработанная при 800 °С глина Лягушевская ( $v_f = 0,4$ )			
6.	Сера + термообработанная при 800 °С глина Лягушевская ( $v_f = 0,4$ ) + прекурсор 1:2			

Окончание таблицы 4.6

1	2	3	4	5
7.	Сера + ферроборовый шлак ( $v_f = 0,5$ )			
8.	Сера + ферроборовый шлак ( $v_f = 0,5$ ) + прекурсор 1:1			

## 4.2. Технологические свойства

Одними из наиболее важных технологических свойств композитных материалов, оказывающих существенное влияние на качество материала, являются удобоукладываемость и однородность смеси. Удобоукладываемость смеси на основе серы зависит от вида и количества модифицирующей добавки, вида наполнителя, его дисперсности, степени наполнения материала, а также от интенсивности физико-химического взаимодействия на границе раздела фаз «сера – наполнитель», химической активности добавок, температуры компонентов при совмещении, способа и условий приготовления материала [4].

Для описания поведения строительных материалов в период нахождения их в расплавленном состоянии используют реологическую характеристику – предельное напряжение сдвига [168, 190...192]. В данной работе реологические свойства исследуемых наномодифицированных серных вяжущих оценивали величиной предельного напряжения сдвига, которую определяли при температуре 150...160 °С методом гравитационного расплыва (глава 2). Результаты исследований представлены на рисунках 4.21...4.23.

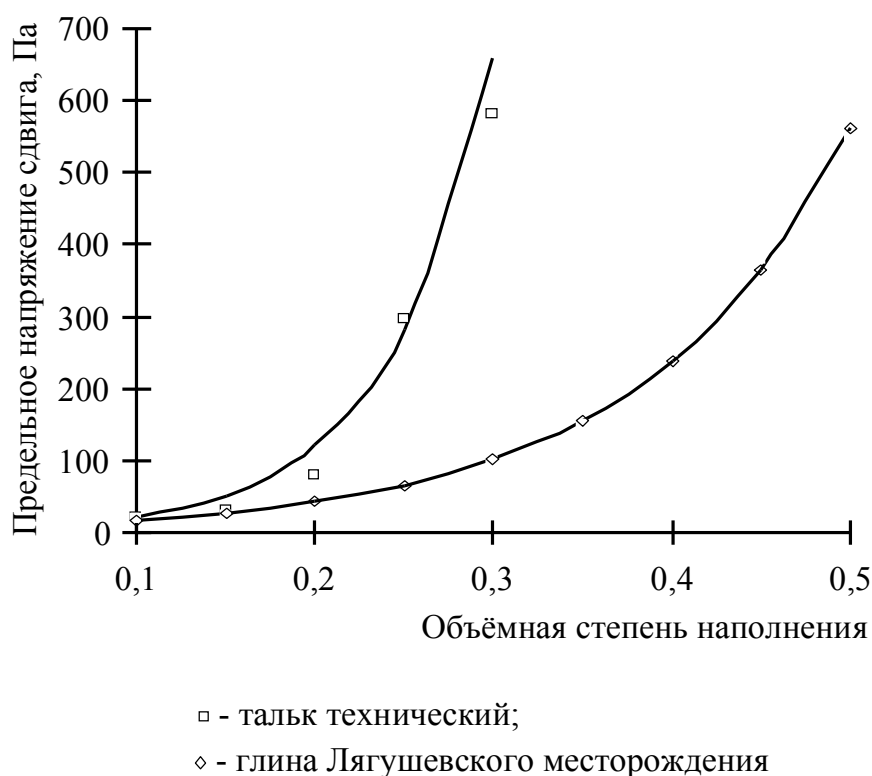


Рисунок 4.21 – Зависимость предельного напряжения сдвига серных вяжущих от содержания талька

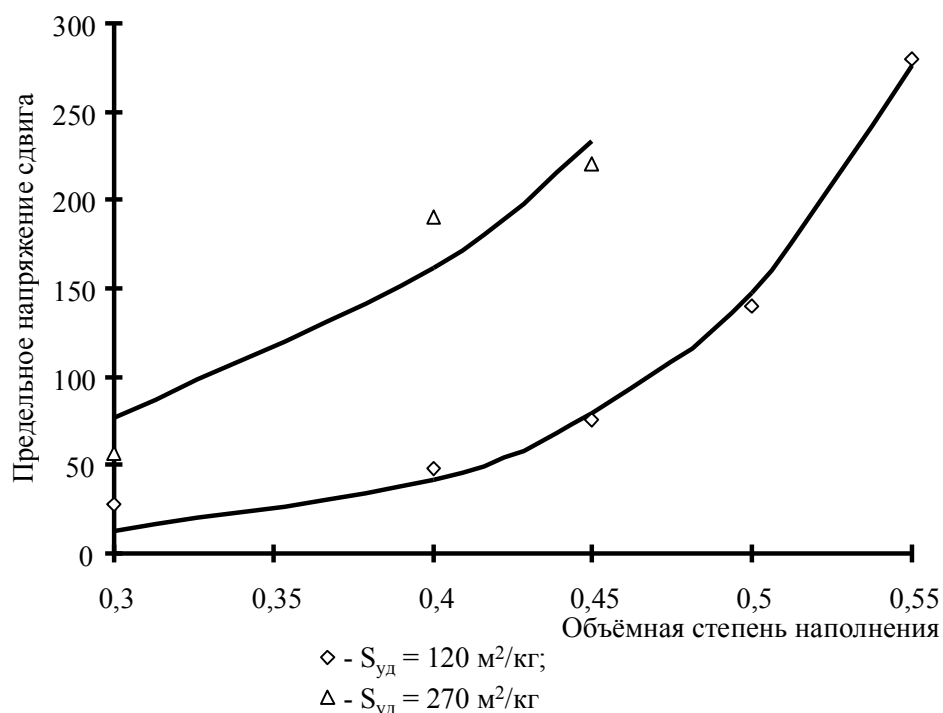


Рисунок 4.22 – Зависимость предельного напряжения сдвига серных вяжущих от содержания ферроборового шлака

Анализ данных рисунков 4.21 и 4.22 показывает, что зависимость предельного напряжения сдвига расплавов серных вяжущих на различных наполнителях от их содержания описывается классической зависимостью для этих систем [2]:

$$\tau = ae^{bv_f},$$

где  $v_f$  – объемная степень наполнения;  $a$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Значения эмпирических коэффициентов уравнения  $\tau = a \exp(bv_f)$

Наименование наполнителя	Удельная поверхность наполнителя, $\text{м}^2/\text{кг}$	Эмпирические коэффициенты	
		$a$	$b$
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

Анализ значений коэффициента  $a$  показывает, что его значения изменяются в широком диапазоне значений; фактически указанный

характеризует предельное напряжение сдвига расплава серы. Объяснение такого колебания величины  $a = \tau_0$  (здесь  $\tau_0$  – предельное напряжение сдвига расплава серы) дано в работе [2].

Нанесение на поверхность наполнителя прекурсора существенно влияет на подвижность расплавов вяжущего. В [66, 126] предложено объяснение зависимости подвижности наполненных серных расплавов, содержащих кварцевый наполнитель, на поверхность которого нанесен каучук, от продолжительности выдержки расплава. Сущность сформулированной гипотезы заключается в том, что в процессе взаимодействия серы с каучуком образуются газообразные продукты, значительно изменяющие предельное напряжение сдвига расплавов (в соответствии с законом Гута – Марка газовая фаза снижает вязкость системы [193]). Аналогичные результаты получены в данной работе (рисунок 4.23).

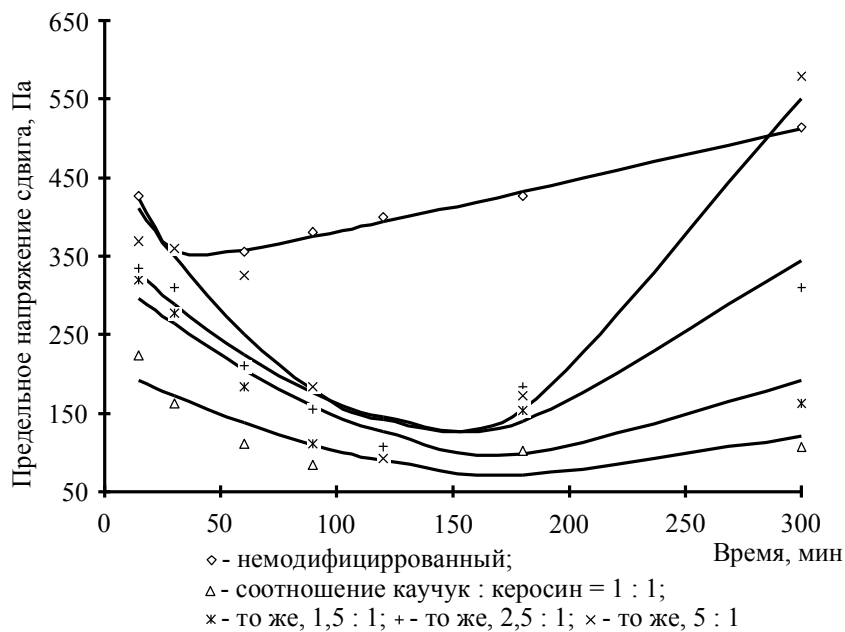


Рисунок 4.23 – Кинетика изменения предельного напряжения сдвига расплавов наномодифицированных серных вяжущих на глине Лягушевского месторождения

Следуя предложенной в [66, 126] логике, предположим, что предельное напряжение сдвига зависит от продолжительности температурной выдержки (повышается вязкость расплава серы вследствие образования полимерной модификации серы) и пористости, которая может образовываться вследствие протекания химических реакций на границе раздела фаз «сера – наполнитель», вулканизации каучука, а также при испарении избыточной влаги из

наполнителя. Пористость смеси при прочих равных условиях также зависит от продолжительности выдержки, поэтому запишем:

$$\tau = f(t, \Pi) = f_1 f_2,$$

где  $t$  – продолжительность выдержки;  $\Pi$  – пористость расплава.

В первом приближении запишем, что зависимости подвижности от  $t$  описывается функцией:

$$f_1 = a_1 + b_1 t,$$

а пористости от времени –

$$f_2 = a_2 + b_2 t,$$

где  $a_i, b_i$  – коэффициенты.

После подстановки, получим:

$$\tau = a + bt + ct^2.$$

где  $a = a_1 a_2$ ;  $b = a_1 b_2 + a_2 b_1$ ;  $c = b_1 b_2$ .

Анализ рисунка 4.23 показывает, что предложенная функция удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Значения эмпирических коэффициентов представлены в таблице 4.8.

Зависимость предельного напряжения сдвига серного вяжущего на глине Лягушевского месторождения без прекурсора описывается другой зависимостью:

$$\tau = a + bt + \frac{c}{t^2},$$

где  $a, b, c$  – эмпирические коэффициенты (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Значения эмпирических коэффициентов

Содержание прекурсора, %	Эмпирические коэффициенты		
	$a$	$b$	$c$
Без прекурсора	311,75	0,668	23286,35
1,0	213,18	-1,51	0,004
1,5	334,52	-2,58	0,007
2,5	373,50	-3,10	0,010
5,0	480,90	-4,87	0,017

Анализ кинетики изменения предельного напряжения сдвига расплава серного вяжущего на немодифицированном наполнителе свидетельствует о том, что она также подчиняется предложенной модели: в начальный период



времени при нагревании наполнителя из него выделяется избыточная вода в виде пара и поризует смесь, что приводит к снижению  $\tau$ . 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 как физическими процессами испарения органического растворителя (керосина), так и химическим взаимодействием серы с каучуком. Затем наблюдается интенсивное увеличение  $\tau$ , причем скорость роста зависит от содержания каучука.

Скорость изменения предельного напряжения равна:

$$\vartheta = \frac{d\tau}{dt} = b + 2ct.$$

Вычисление  $\vartheta$  необходимо проводить при  $t > t^*$ :

$$t^* = -\frac{b}{2c}.$$

Величина  $t^*$  характеризует продолжительность термической выдержки, при которой достигается минимальное значение  $\tau$  (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Значения  $t^*$  и скорости изменения предельного напряжения сдвига расплава наномодифицированного серного вяжущего

Содержание прекурсора, %	Продолжительность термической выдержки $t^*$ , мин	Скорость увеличения $\tau$ при $t = 200$ мин., Па/мин
1,0	188	0,09
1,5	184	0,22
2,5	155	0,90
5,0	143	1,93

Таким образом, 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 заполнителя (при изготовлении серных бетонов). При этом в процессе перемешивания удаление газообразных продуктов из тонких слоев вяжущего, нанесенного на заполнитель, будет происходить существенно интенсивнее, что существенно снизит негативное влияние избыточной пористости.



### 4.3. Средняя плотность и пористость

Как известно, эксплуатационные свойства и технико-экономическая эффективность [194] строительных материалов определяется качеством их строения, которая зависит от рецептурных и технологических факторов. При прочих равных условиях эффективность применения материала определяется показателями средней и истинной плотности: средняя плотность позволяет качественно оценить влияние рецептурно-технологических факторов на структуру материала и рассчитать его пористость. Очевидно, что порообразование значительно снижает физико-механические и эксплуатационные свойства материала.

Как видно из рисунков 4.24 и 4.25, на среднюю плотность и пористость серных вяжущих значительное влияние оказывает вид, количество и удельная поверхность наполнителя. Увеличение количества наполнителя приводит к повышению средней плотности и уменьшению пористости серных вяжущих. Использование наполнителей с более высокой удельной поверхностью вследствие повышения пористости приводит к закономерному снижению средней плотности материала. Например, средняя плотность серных вяжущих на ферроборовом шлаке с  $S_{уд} = 120 \text{ м}^2/\text{кг}$  при  $v_f = 0,5$  составляет  $2390 \text{ кг/м}^3$ , а на шлаке с  $S_{уд} = 270 \text{ м}^2/\text{кг}$ , соответственно,  $2240 \text{ кг/м}^3$ .

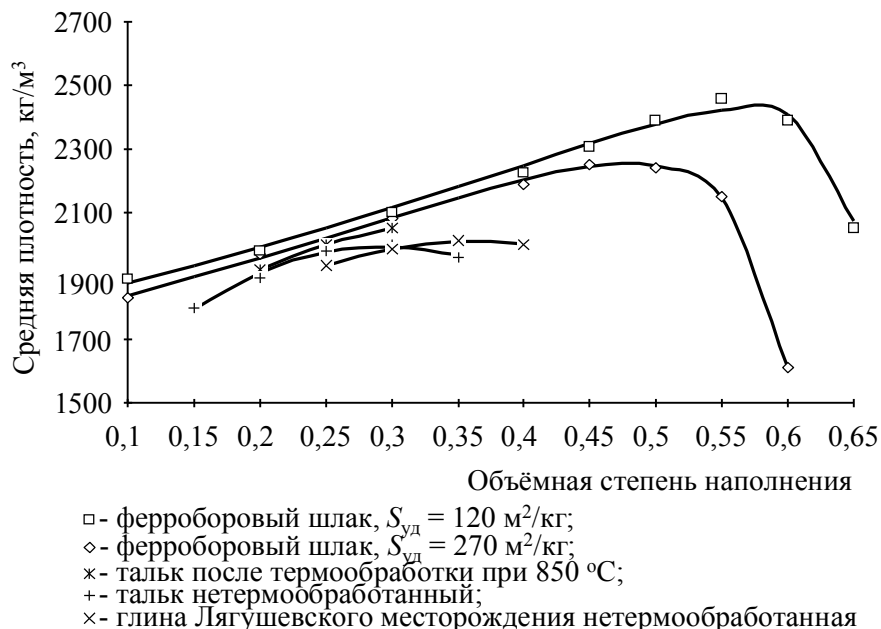


Рисунок 4.24 – Зависимость средней плотности серных вяжущих от вида и содержания наполнителя

Зависимости средней плотности и пористости вяжущих от степени наполнения имеют экстремальный характер, при этом при увеличении

удельной поверхности наполнителя наблюдается смещение экстремума в область меньших степеней наполнения.

Так, например, серные вяжущие на ферроборовом шлаке с  $S_{уд} = 120 \text{ м}^2/\text{кг}$ , имеют наибольшую среднюю плотность и наименьшую пористость при  $v_f = 0,45 \dots 0,5$ , вяжущие на ферроборовом шлаке с  $S_{уд} = 270 \text{ м}^2/\text{кг}$ , соответственно, при  $v_f = 0,55 \dots 0,6$ , на глине Лягушевского месторождения – при  $v_f = 0,35 \dots 0,4$ , на техническом тальке – при  $v_f = 0,25 \dots 0,3$ . Термообработка наполнителя приводит к повышению средней плотности и снижению пористости серных вяжущих, что можно объяснить повышением плотности наполнителя. Средняя плотность серных вяжущих на техническом тальке при  $v_f = 0,3$  составляет  $2010 \text{ кг}/\text{м}^3$ , а на термообработанном при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно,  $2050 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

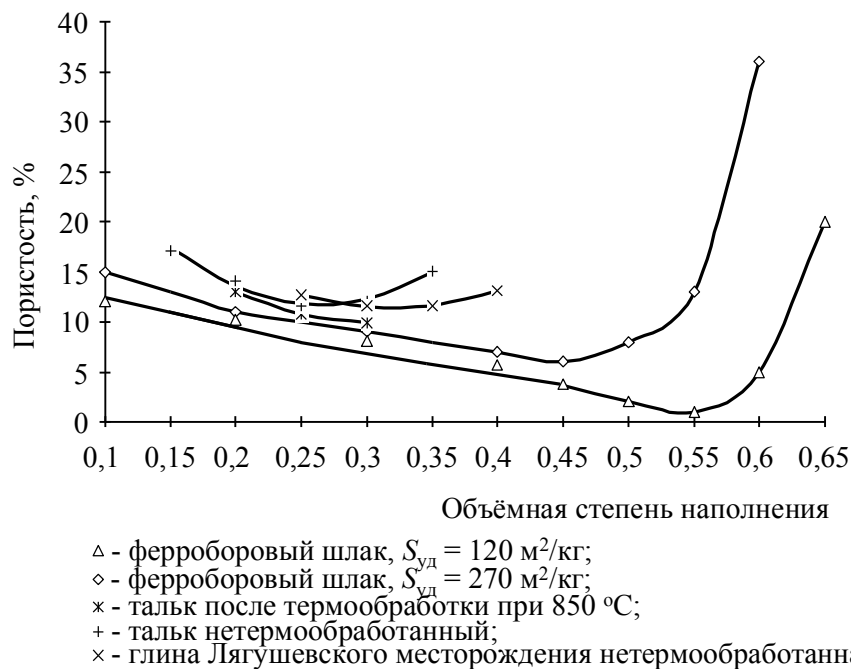


Рисунок 4.25 – Зависимость пористости серных вяжущих от вида и содержания наполнителя

В работе [2] показано, что зависимость средней плотности серных вяжущих от степени наполнения материала описывается функциями вида:

– для химически инертных наполнителей:

$$\rho_m = a + bv_f + cv_f^2;$$

– для химически активных наполнителей:

$$\rho_m = \frac{a + bv_f}{1 + cv_f + dv_f^2},$$

а общая пористость –

$$\Pi = a + bv_f + cv_f^2,$$

где  $a, b, c, d$  – эмпирические коэффициенты.

Анализ полученных экспериментальных данных рисунков 4.24 и 4.25 указывает на применимость указанных зависимостей (таблицы 4.10 и 4.11).

Таблица 4.10 – Значения эмпирических коэффициентов уравнения  $\rho_m = f(v_f)$

Наименование наполнителя	Эмпирические коэффициенты			
	$a$	$b$	$c$	$d$
Тальк технический	1164,14	5635,71	-9571,43	–
Тальк, термообработанный при 850 °С	2020	-1700	6000	–
Ферроборовый шлак $S_{уд} = 120 \text{ м}^2/\text{кг}$	1776,49	-2621,20	-2,02	0,82
Ферроборовый шлак $S_{уд} = 270 \text{ м}^2/\text{кг}$	1729,92	-2748,80	-2,19	1,00
Глина Лягушевского месторождения	1221,4	4348	-6000	–

Таблица 4.11 – Значения эмпирических коэффициентов  $\Pi = f(v_f)$

Наименование наполнителя	Эмпирические коэффициенты		
	$a$	$b$	$c$
Тальк технический	3,04	95,72	-223,14
Тальк, термообработанный при 850 °С	3,70	97,90	-258,00
Ферроборовый шлак $S_{уд} = 120 \text{ м}^2/\text{кг}$	23,82	-100,20	126,24
Ферроборовый шлак $S_{уд} = 270 \text{ м}^2/\text{кг}$	33,35	-174,29	271,33
Глина Лягушевского месторождения	76,69	-370,40	536,00

На рисунках 4.26 и 4.27 показано влияние температуры термообработки наполнителя на среднюю плотность и пористость серных вяжущих. Образцы на тальке изготавливали при  $v_f = 0,25$ , образцы на глине Лягушевского месторождения –  $v_f = 0,35$ . Использовали технический тальк и тальк, комплексно обработанный (количество прекурсора соотношения 1:1 составляло 5% от массы наполнителя).

Как видно из рисунков 4.26 и 4.27, повышение температуры термообработки талька и глины Лягушевского месторождения приводит к повышению средней плотности и снижению пористости серных вяжущих, что в первую очередь связано с повышением плотности наполнителя. Так, средняя

плотность образцов на нетермообработанной глине составляет  $1980 \text{ кг/м}^3$ , а на термообработанной глине при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно,  $2030 \text{ кг/м}^3$ .

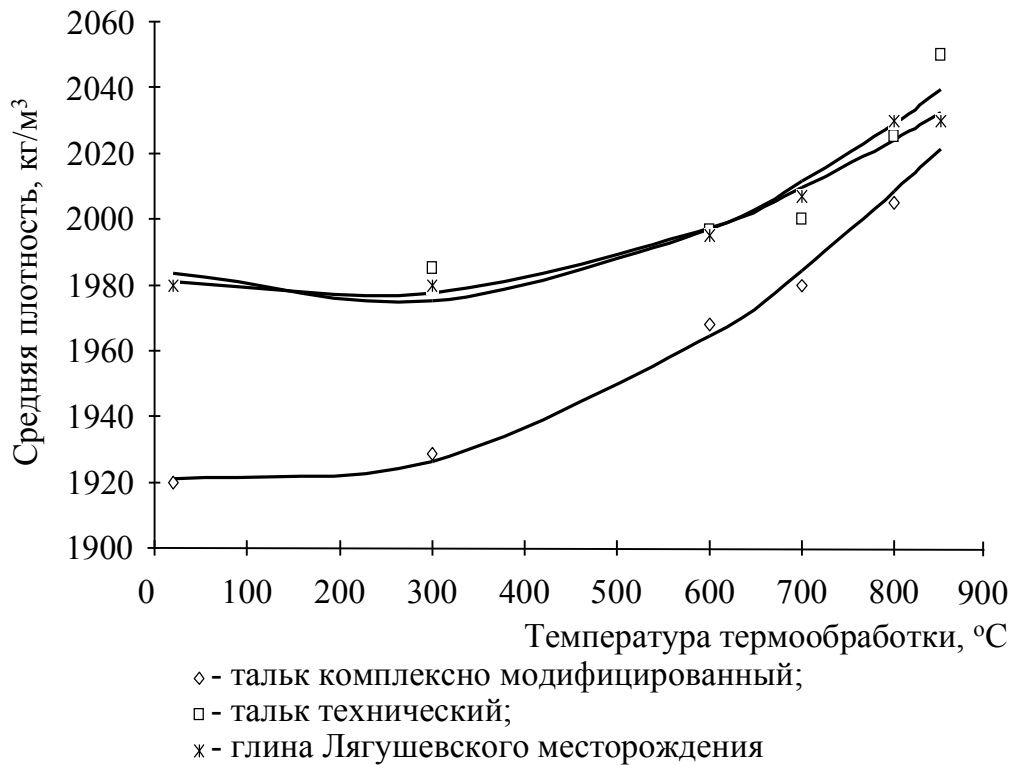


Рисунок 4.26 – Влияние температуры термообработки наполнителя на среднюю плотность серных вяжущих

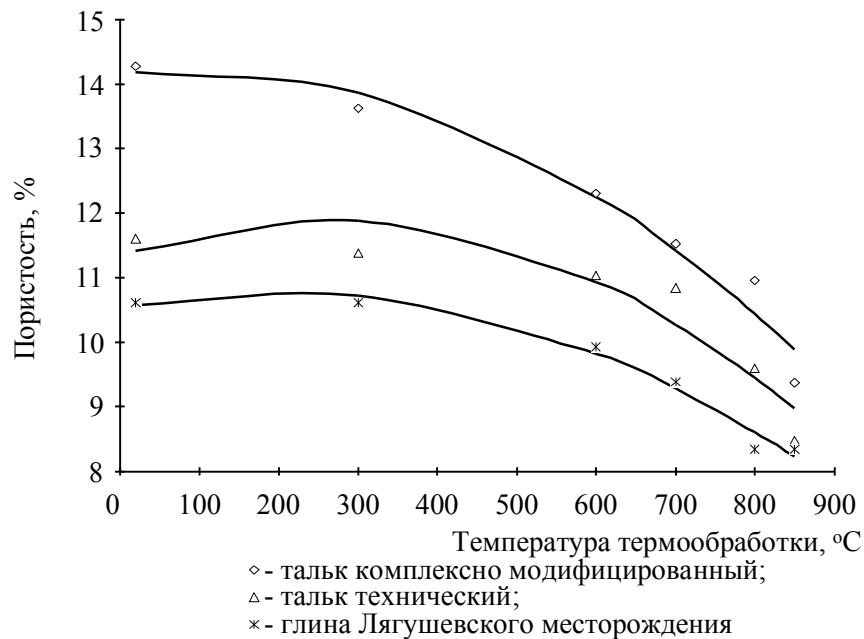


Рисунок 4.27 – Влияние температуры термообработки наполнителя на пористость серных вяжущих

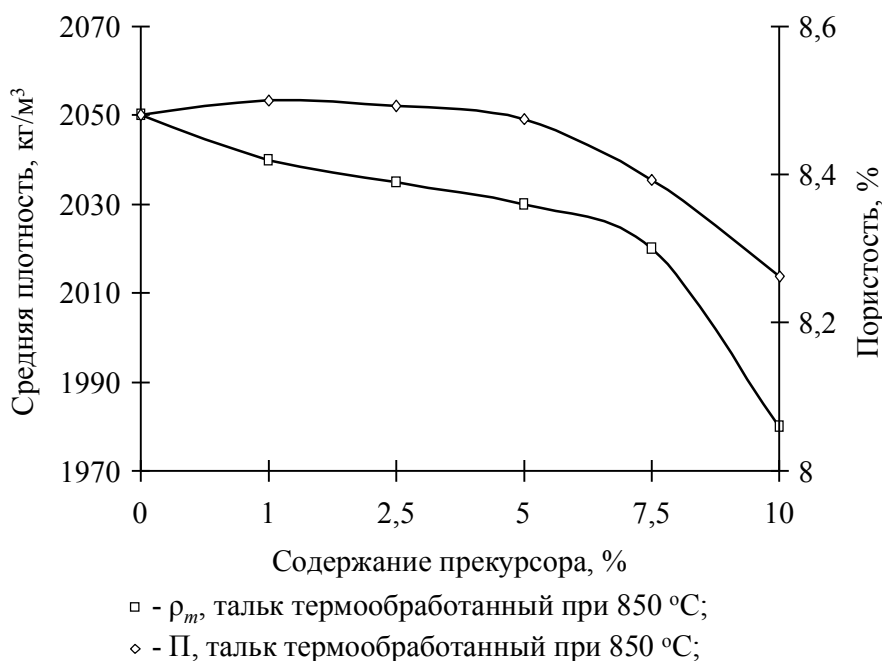


Рисунок 4.28 – Зависимость средней плотности и пористости серных вяжущих от содержания прекурсора ( $v_f = 0,25$ )

Использование прекурсора, имеющего значительно меньшую плотность по сравнению с наполнителями и серой, приводит к закономерному снижению средней плотности серных вяжущих (рисунки 4.26...4.28).

Например, средняя плотность серного вяжущего на немодифицированном нетермообработанном тальке составляет  $1980 \text{ кг/м}^3$ , а на модифицированном тальке –  $1920 \text{ кг/м}^3$  (рисунок 4.26). Средняя плотность вяжущих на немодифицированном термообработанном тальке (термообработанный тальк) составляет  $2050 \text{ кг/м}^3$ , добавление 5 и 10 % прекурсора приводит к снижению средней плотности, соответственно, до  $2030 \text{ кг/м}^3$  и  $1980 \text{ кг/м}^3$ .

Математическая обработка экспериментальных данных рисунков 4.26 и 4.27 показывает, что они описываются классическими для серных материалов зависимостями. Значения эмпирических коэффициентов приведены в таблице 4.12 и 4.13.

Таблица 4.12 – Значения эмпирических коэффициентов  $\rho_m = f(v_f)$

Наименование наполнителя	Эмпирические коэффициенты		
	$a$	$b$	$c$
Комплексно модифицированный тальк	1921,61	-0,04	0,00019
Технический тальк	1985,37	-0,09	0,00018
Глина Лягушевского месторождения	1981,85	-0,05	0,00013

Таблица 4.13 – Значения эмпирических коэффициентов уравнения  $\Pi = f(v_f)$ 

Наименование наполнителя	Эмпирические коэффициенты		
	$a$	$b$	$c$
Комплексно модифицированный тальк	14,16	0,0012	$-7,37 \cdot 10^{-6}$
Технический тальк	11,33	0,0043	$-8,42 \cdot 10^{-6}$
Глина Лягушевского месторождения	10,53	0,0025	$-6,08 \cdot 10^{-6}$

Увеличение продолжительности изотермической выдержки способствует повышению средней плотности и закономерному снижению общей пористости серных вяжущих (рисунок 4.29).

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

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

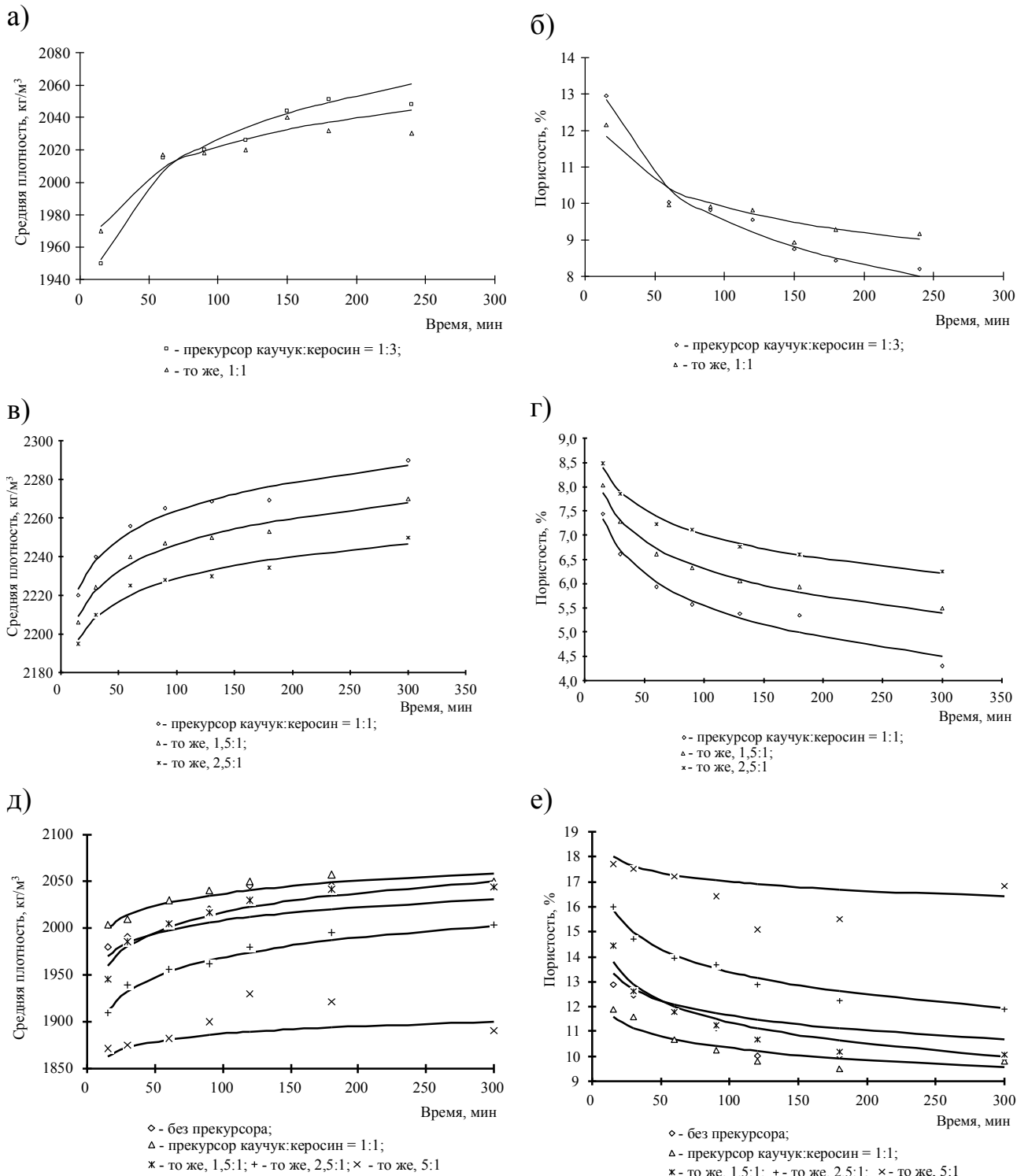
где  $a$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в таблице 4.14;  $t$  – продолжительность изотермической выдержки.

Анализ кинетических зависимостей рисунка 4.29 показывает, что в начальный период наблюдается значительное изменение рассматриваемых свойств, далее – асимптотическое приближение к некоторому фиксированному значению.

Определим продолжительность изотермической выдержки, обеспечивающей относительную погрешность изменения свойства не более 5 %. Используя полученную зависимость  $\rho_m(\Pi) = f(t)$ , после соответствующих преобразований, получим:

$$\frac{t}{t_0} = \exp\left(0,05 \frac{a}{|b|}\right).$$

Свойством, характеризующим плотность структуры, является пористость. Расчеты, произведенные с использованием данных таблицы 4.12, показывают, что соотношение  $t/t_0 \leq 4,5$  или не менее 70 минут.



**Рисунок 4.29 – Зависимость средней плотности (а, в, д) и общей пористости (б, г, е) наномодифицированных серных вяжущих:**  
 а, б – комплексно модифицированный тальк;  
 в, г – комплексно модифицированный ферроборовый шлак;  
 д, е – комплексно модифицированная глина Лягушевского месторождения





условиях зависит от физико-механических характеристик компонентов, состава материала, интенсивности взаимодействия на границе раздела фаз «вяжущее вещество – дисперсная фаза», условий приготовления и твердения [2, 184, 185]. В [2, 184] показано, что протекание физико-химических процессов на границе раздела фаз обеспечивает формирование технической системы (композита), имеющей свойства, которые не являются аддитивной суммой свойств компонентов и их количества в материале.

Анализ научно-технической литературы показал, что большинство исследователей, представляют зависимость прочности серных бетонов от рецептурно-технологических факторов в виде различных полиномиальных моделей [1]:

$$R_0 = \sum_i a_i X_i,$$

где  $a_i$  – коэффициент;  $X_i$  – рецептурный или технологический параметр.

Однако такие модели адекватны только для конкретных видов исходных материалов и в общем случае не отражают зависимость прочности от структуры материала.

Влияние основного структурообразующего фактора – содержания дисперсной фазы – для серных вяжущих веществ имеет классическую экстремальную зависимость (рисунок 4.30).

В [1...4] предложено зависимость  $R = f(v_f)$  (здесь  $v_f$  – объемная доля наполнителя) описывать функцией, учитывающей конструкционный и деструктивный процессы:

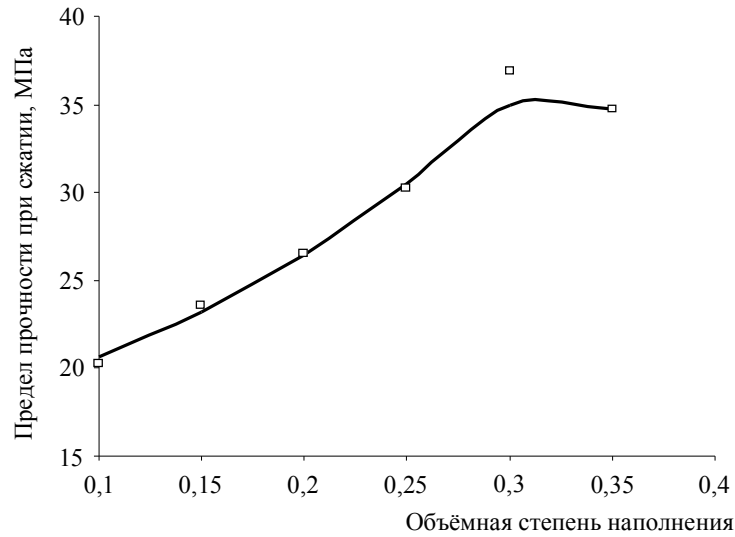
$$R = \frac{a + bv_f}{1 + cv_f + dv_f^2},$$

где  $a, b, c, d$  – эмпирические коэффициенты.

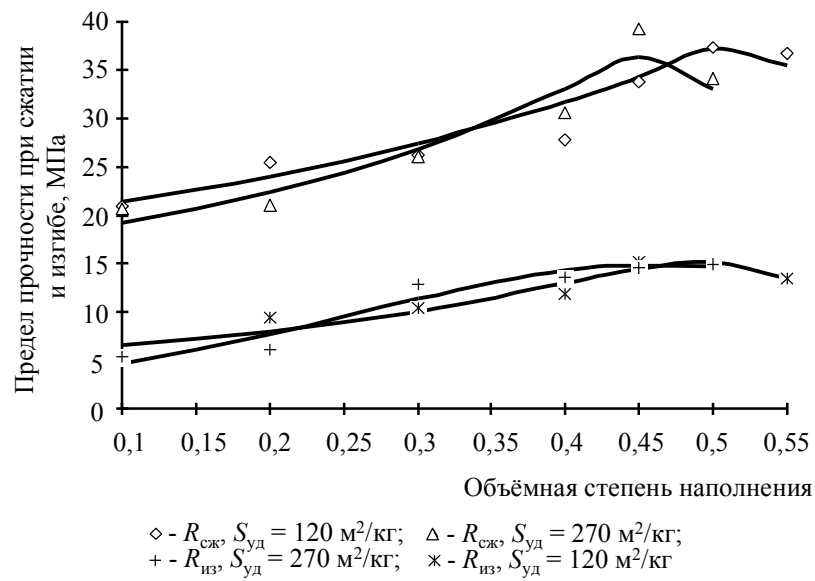
Значения эмпирических коэффициентов для зависимостей прочности серных вяжущих на различных наполнителях представлены в таблице 4.15.

Анализ значений эмпирических коэффициентов показывает, что наибольшее деструктивное влияние на формирование структуры серного вяжущего оказывает технический тальк. Указанное следует из сопоставления значений коэффициента  $b$ , который указывает на изменение конструкционного процесса изменения прочности при введении дисперсной фазы (рисунок 4.31).

а)



б)



в)

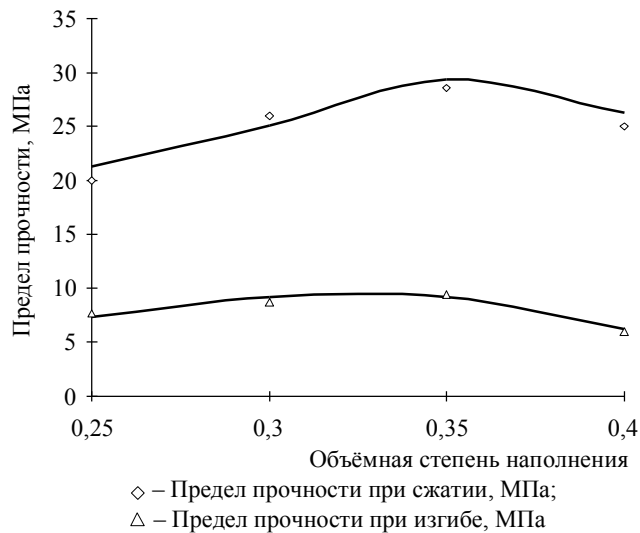


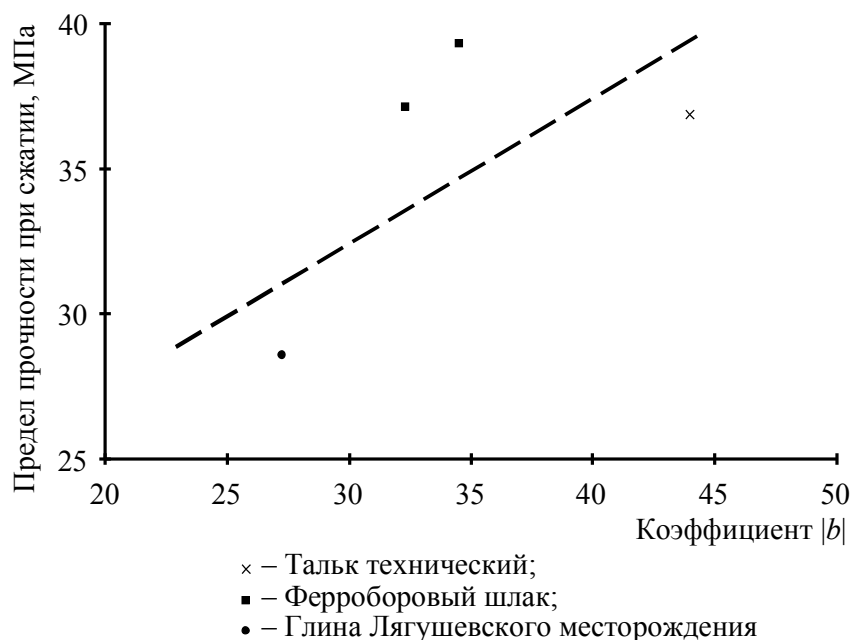
Рисунок 4.30 – Зависимость прочности серных вяжущих от содержания наполнителя: а – технический тальк; б – ферроборный шлак; в – глина Лягушевского месторождения

Таблица 4.15 – Значения эмпирических коэффициентов  $R = f(v_f)$ 

Наполнитель	$S_{уд},$ М <sup>2</sup> /КГ	Эмпирические коэффициенты			
		$a$	$b$	$c$	$d$
Тальк технический	1000	16,82	-44,00	-4,47	4,95
Ферроборовый шлак	120	$\frac{19,32}{5,54}$	$\frac{-34,53}{-8,53}$	$\frac{-2,77}{-3,12}$	$\frac{1,76}{2,57}$
		$\frac{16,75}{2,69}$	$\frac{-32,35}{-7,46}$	$\frac{-3,20}{-3,05}$	$\frac{2,46}{3,86}$
Глина Лягушевского месторождения	618	$\frac{11,58}{2,25}$	$\frac{-27,27}{-3,93}$	$\frac{-4,22}{-5,11}$	$\frac{4,46}{7,21}$

Примечание. В числителе указаны значения эмпирических коэффициентов для зависимости прочности при сжатии, в знаменателе – прочности при изгибе.

В [1...4] получена зависимость  $R = f(|b|)$ , указывающая, что при увеличении значений коэффициента  $b$  прочность серных композитов уменьшается. В данном случае сделать такое заключение затруднительно из-за недостатка экспериментальных данных и различия в химическом составе используемых наполнителей.

Рисунок 4.31 – Зависимость  $R = f(|b|)$

Известно, что серные композиты на кремнеземсодержащих наполнителях имеют более высокую прочность. Однако такие композиты характеризуются высоким водопоглощением и низкой водостойкостью. По мнению некоторых авторов, это обстоятельство связано с образованием сульфидов кремния и последующим разложением указанных соединений при экспозиции материала в воде [172, 176].

Термическая обработка талька (раздел 4.1) приводит к его разложению и образованию кремнезема, который будет способствовать повышению прочности серных композитов (физический способ). Повышение прочности серных композитов происходит вследствие образования  $\text{SiS}_n$  волокнистого строения, обеспечивающего армирование границы раздела фаз.

Другим подходом (физико-химический способ), также обеспечивающим повышение прочности посредством изменения условий формирования структуры композита – модифицирование поверхности наполнителя органическими соединениями (прекурсором), способными взаимодействовать с серой и образовывать полимерное вещество, снижающее внутренние напряжения в материале и предотвращающее образование сульфидов кремния. В качестве модифицирующего вещества использовали раствор каучука в органическом растворителе, образцы серных талькодержащих композитов изготавливали при степени наполнения  $v_f = 0,25 \dots 0,3$ .

Как показали результаты исследований, термообработка талька при  $800 \dots 900 \text{ }^\circ\text{C}$  (без модифицирования) способствует значительному повышению предела прочности при сжатии (рисунки 4.32 и 4.33). Прочность на изгиб возрастает при этом на 31 % (с 11,2 МПа до 14,7 МПа). Модифицирование поверхности талька приводит также к повышению прочности материала, однако это повышение несколько меньше, так как каучук блокирует активные центры на поверхности наполнителя: например, при прочих равных условиях прочность композита, изготовленного на термообработанном тальке (при температуре  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ), равна 46,4 МПа, а на термообработанном и модифицированном прекурсором тальке – 38,5 МПа.

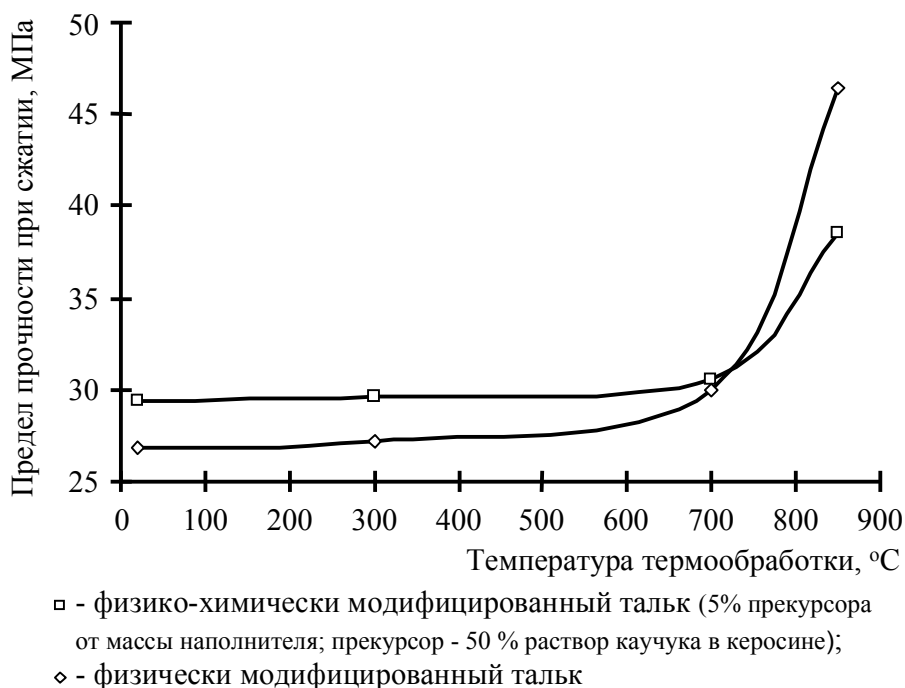


Рисунок 4.32 – Влияние температуры термообработки талька на предел прочности при сжатии серных вяжущих ( $v_f = 0,25$ )

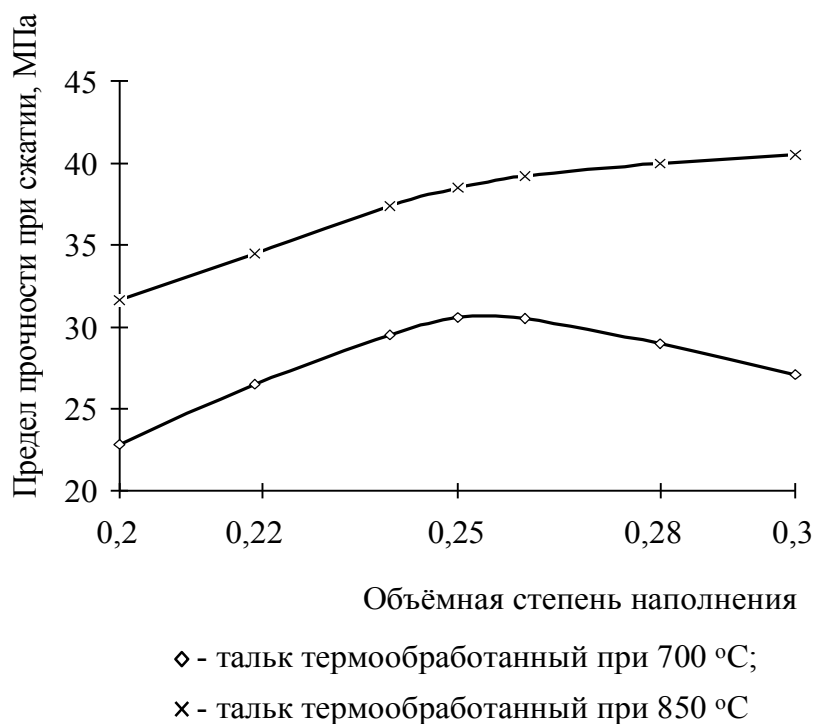


Рисунок 4.33 – Влияние степени наполнения и температуры термообработки талька на прочность серных вяжущих (5 % прекурсора от массы наполнителя, прекурсор – 50% раствор каучука в керосине)

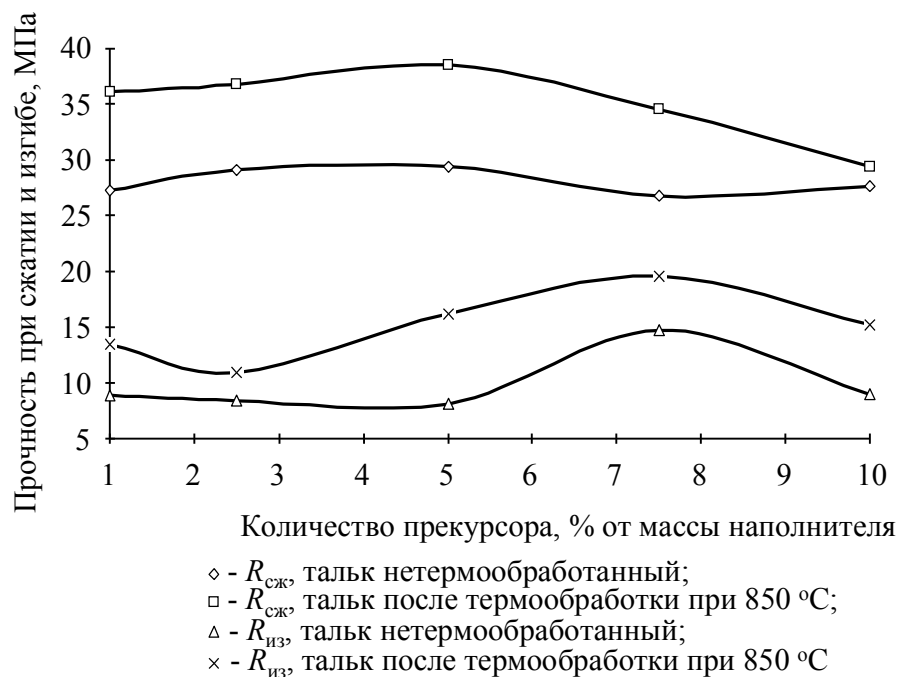


Рисунок 4.34 – Влияние количества прекурсора на прочность серных тальксодержащих образцов ( $v_f = 0,25$ )

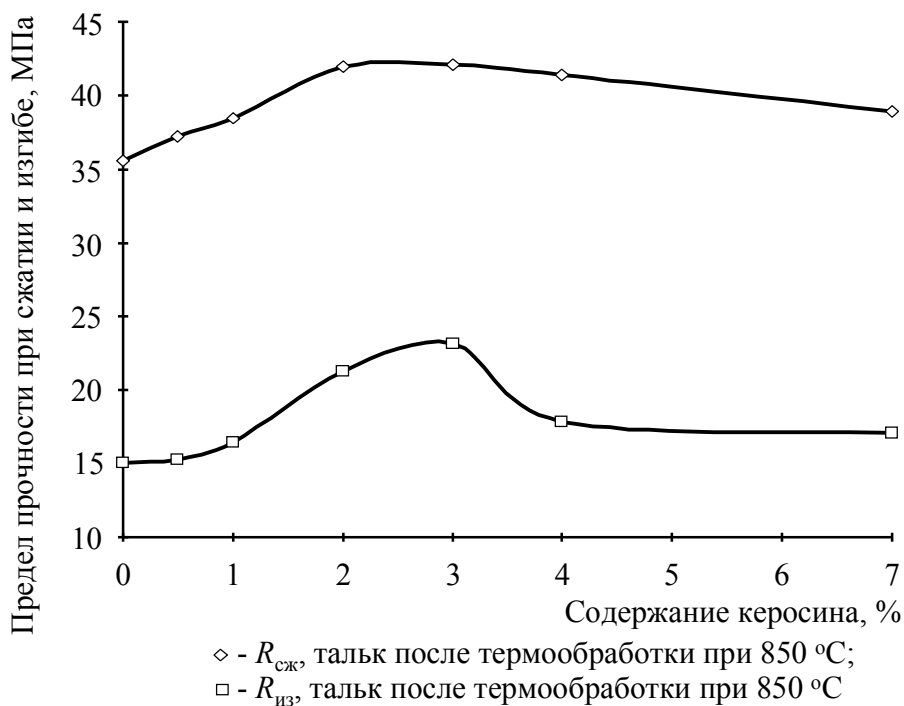


Рисунок 4.35 – Влияние содержания керосина в прекурсоре (% от массы серы) на прочность тальксодержащих серных вяжущих (каучука 1% от массы серы; выдержка 3 часа,  $v_f = 0,25$ )

Данные рисунка 4.34 характеризуют влияние количества прекурсора (50 % раствор каучука в керосине) на прочность серных вяжущих, изготовленных на нетермообработанном и термообработанном при 850 °С тальке.

Как показывают исследования, оптимальным количеством используемого прекурсора является 2,5...7,0 % от массы наполнителя или 1,1...3,1 % от массы серы (при этом количество каучука и количество керосина составляет 0,55...1,55 % от массы серы).

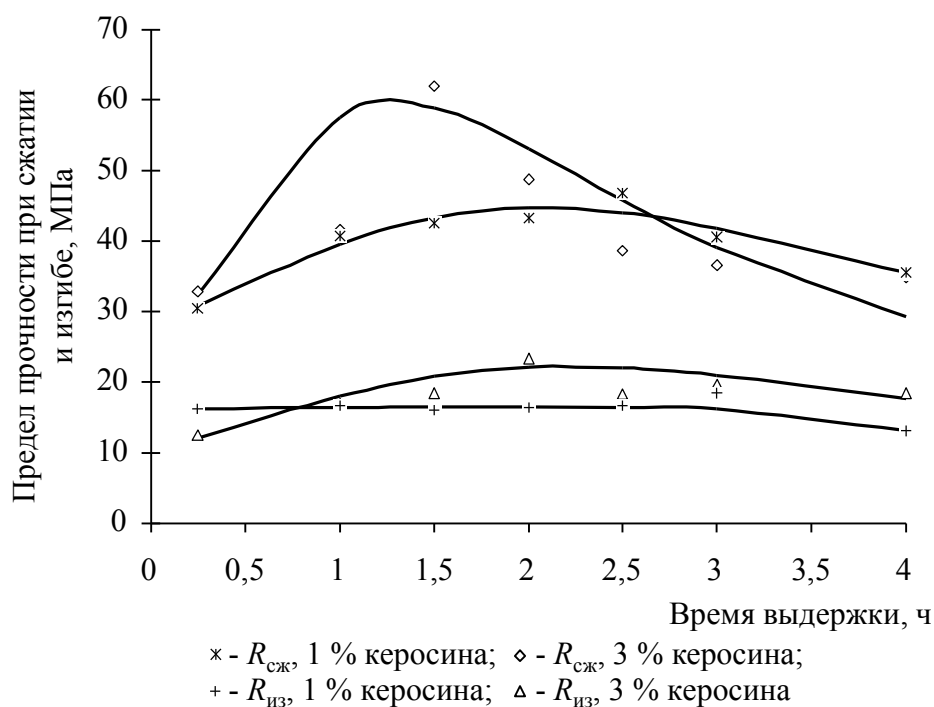


Рисунок 4.36 – Влияние продолжительности изотермической выдержки и количества керосина в прекурсоре (% от массы серы) на прочность тальксодержащих серных вяжущих ( $\nu_f = 0,25$ , каучука 1 % от массы серы; тальк термообработанный при 850 °С)

Зависимости  $R = f(t)$ , представленные на рисунке 4.36, также удовлетворительно описываются функцией вида

$$R = \frac{a + bt}{1 + ct + dt^2},$$

где  $t$  – время изотермической выдержки сырьевой смеси,  $a, b, c, d$  – эмпирические коэффициенты, значения которых представлены в таблице 4.16.

Анализ значений коэффициента  $b$  показывает, что по абсолютной величине наибольшие значения прочности тальксодержащих серных вяжущих достигаются при использовании разбавленных растворов каучука в керосине – 25...30 % растворы каучука в керосине. Продолжительность изотермической

выдержки сырьевой смеси рационально варьировать в пределах 70...150 минут (рисунок 4.36).

Таблица 4.16 – Значения эмпирических коэффициентов

Состав прекурсора каучук:керосин	Значения эмпирических коэффициентов			
	$a$	$b$	$c$	$d$
1:3 (25 %*)	$\frac{21,03}{10,14}$	$\frac{34,61}{5,05}$	$\frac{-0,41}{-0,26}$	$\frac{0,38}{0,11}$
	$\frac{27,46}{16,21}$	$\frac{7,66}{-3,71}$	$\frac{-0,20}{-0,24}$	$\frac{0,09}{0,00}$

Примечания: в числителе указаны значения эмпирических коэффициентов для зависимости прочности при сжатии, в знаменателе – для предела прочности при изгибе; \* – концентрация раствора каучука в керосине.

Зависимости влияния состава прекурсора и режима изготовления серных вяжущих на ферроборовом шлаке (рисунок 4.37) и глине Лягушевского месторождения (рисунок 4.38) аналогичны экспериментальным данным для серного вяжущего на тальке.

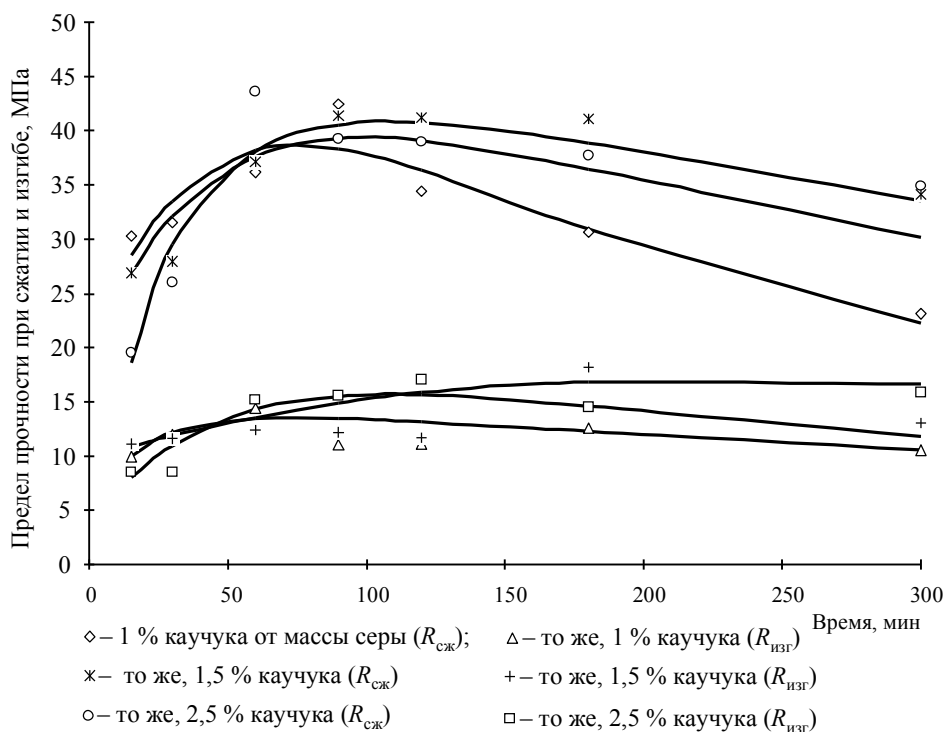


Рисунок 4.37 – Влияние продолжительности изотермической выдержки и количества каучука в прекурсоре (% от массы серы) на прочность шлакосодержащих серных вяжущих ( $v_f = 0,45$ , керосин 1 % от массы серы)



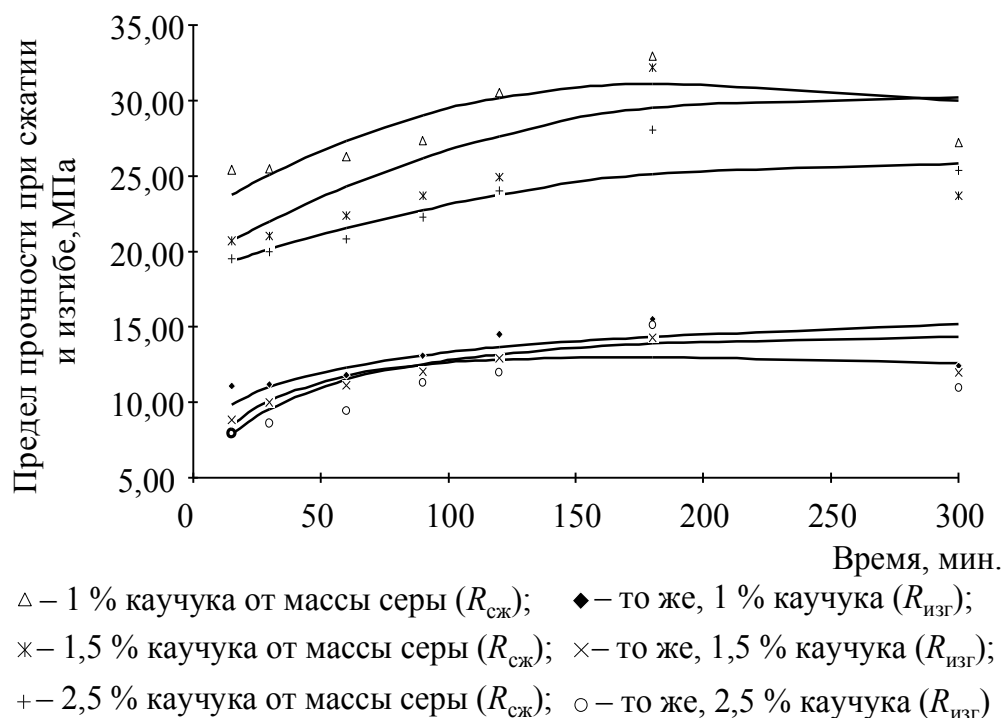


Рисунок 4.38 – Влияние продолжительности изотермической выдержки и количества каучука в прекурсоре (% от массы серы) на прочность глиносодержащих серных вяжущих ( $v_f = 0,35$ , керосин 1 % от массы серы, глина термически обработанная при  $T = 800$  °С)

Анализ значений эмпирических коэффициентов показывает, что максимальные значения коэффициента  $b$ , характеризующего интенсивность кинетики набора прочности (конструктивный процесс), максимальны:

- для наномодифицированных серных вяжущих на ферроборовом шлаке оптимальный состав прекурсора: каучук:керосин = 1,5:1 (60 % раствор каучука в керосине);

- 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).

Значения эмпирических коэффициентов  $R = f(t)$ , представленных на рисунках 4.37 и 4.38, приведены в таблице 4.17.

Продолжительность изотермической обработки для наномодифицированных серных вяжущих на ферроборовом шлаке – 70...150 минут, а для наномодифицированных серных вяжущих на термообработанной при  $T = 800$  °С глине Лягушевского месторождения – 120...180 минут.

Таблица 4.17 – Значения эмпирических коэффициентов

Состав прекурсора каучук:керосин	Значения эмпирических коэффициентов			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Наполнитель – Ферроборовый шлак				
1:1 (50 %*)	$\frac{21,78}{2,39}$	$\frac{0,60}{1,17}$	$\frac{0,0040}{0,06}$	$\frac{0,000076}{0,00015}$
	$\frac{18,92}{9,79}$	$\frac{0,84}{0,09}$	$\frac{0,01}{0,0015}$	$\frac{0,000052}{0,000008}$
2,5:1 (71,4 %*)	$\frac{19,75}{4,00}$	$\frac{0,63}{0,34}$	$\frac{0,008}{0,008}$	$\frac{0,000027}{0,000062}$
	Наполнитель – Глина Лягушевского месторождения			
1:1 (50 %*)	$\frac{22,19}{7,91}$	$\frac{0,15}{0,35}$	$\frac{0,0019}{0,023}$	$\frac{0,0000075}{-0,0000041}$
	$\frac{19,31}{5,54}$	$\frac{0,12}{0,41}$	$\frac{0,0011}{0,025}$	$\frac{0,0000053}{0,000019}$
2,5:1 (71,4 %*)	$\frac{18,56}{5,08}$	$\frac{0,058}{0,36}$	$\frac{0,00016}{0,021}$	$\frac{0,0000038}{0,0000041}$

Примечания: в числителе указаны значения эмпирических коэффициентов для зависимости прочности при сжатии, в знаменателе – для предела прочности при изгибе; \* – концентрация раствора каучука в керосине.

Для регулирования свойств серных материалов применяют различные модифицирующие добавки. Использование модифицирующих добавок является одним из наиболее распространенных способов управления технологией изготовления серных строительных материалов и регулирования их свойств [180]. В работе [172] показано, что для получения кварцсодержащих серных композитов, обладающих высокими показателями стойкости к действию атмосферных факторов, в качестве модифицирующих добавок можно рекомендовать парафин в количестве 0,5...4% от массы серы.

Результаты влияния концентрации парафина на прочность тальксодержащих серных вяжущих представлены на рисунке 4.39. Из полученных экспериментальных данных следует, что введение парафина в количестве 1,5...2,5 % от массы серы способствует некоторому повышению прочности материала, величина которого не превышает 5...10 %.

Это указывает на нерациональность его применения при использовании технологии наномодифицирования границы раздела фаз «сера – наполнитель».

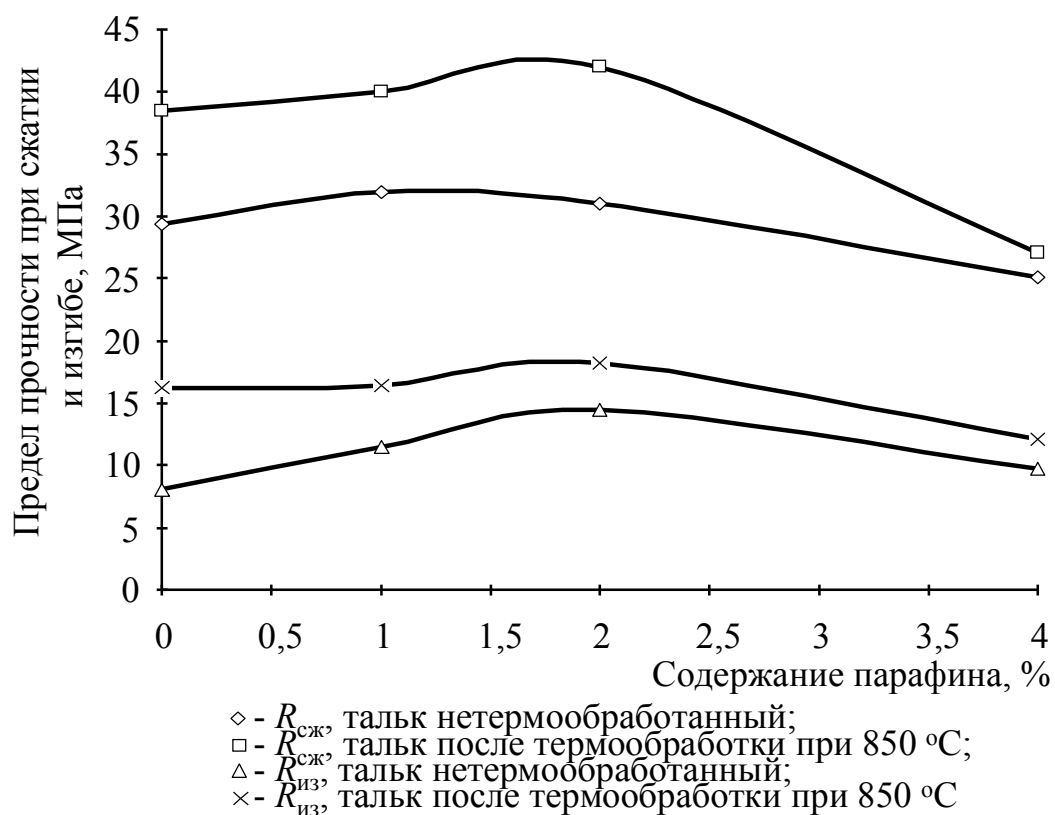


Рисунок 4.39 – Влияние парафина (% от массы серы) на прочность серных вяжущих (1 % каучука, 1 % керосина от массы серы, выдержка 3 часа,  $v_f = 0,25$ )

Сущность регулирования процессов структурообразования серного вяжущего на границе раздела фаз «сера – наполнитель» посредством ее наномодифицирования прекурсором, физически преобразующимся в процессе изготовления материала, заключается в создании условий для формирования термодинамически устойчивой кристаллической структуры серы, обладающей высоким потенциалом сопротивления эксплуатационным воздействиям. Указанное, в частности, проявляется в формировании структуры с малыми внутренними напряжениями. Для оценки напряженного состояния рационально использовать метод акустической эмиссии [66, 73, 126, 195]. Исследованы серные вяжущие, составы которых приведены в таблице 4.18.

Зависимости суммарной энергии АЭ от относительного (по отношению к пределу прочности при сжатии) механического напряжения приведены на рисунках 4.40...4.51.

Таблица 4.18 – Составы серных вяжущих

№ образца	Вид наполнителя	Объемная степень наполнения	Наличие прекурсора
1	Ферроборовый шлак	0,4	–
2		0,45	–
3		0,5	–
4	Термически обработанный тальк	0,2	–
5		0,25	–
6		0,3	–
7	Комплексно модифицированный тальк	0,2	+
8		0,25	+
9		0,3	+
10	Глина Лягушевского месторождения	0,3	–
11		0,35	–
12		0,4	–

Известно [200, 201], что одним из показателей дефектности материала является относительная доля энергии АЭ, выделяющаяся на начальном этапе нагружения. Регистрация АЭ при малых относительных механических напряжениях свидетельствует о раннем трещинообразовании и повышенной дефектности материала.

Сравнительный анализ зависимостей на рисунках 4.40...4.51 показывает, что составы вяжущих, при изготовлении которых не был использован комплексно модифицированный наполнитель, обладают повышенной дефектностью. Количественной характеристикой дефектности может являться значение относительного механического напряжения, соответствующее половинному значению суммарной энергии (медианное напряжение). Близость этого показателя к единице свидетельствует о пониженной дефектности материала.

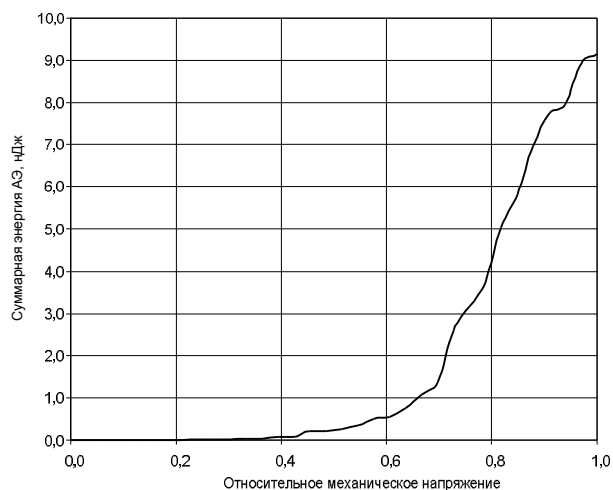


Рисунок 4.40 – Суммарная энергия АЭ, образец 1

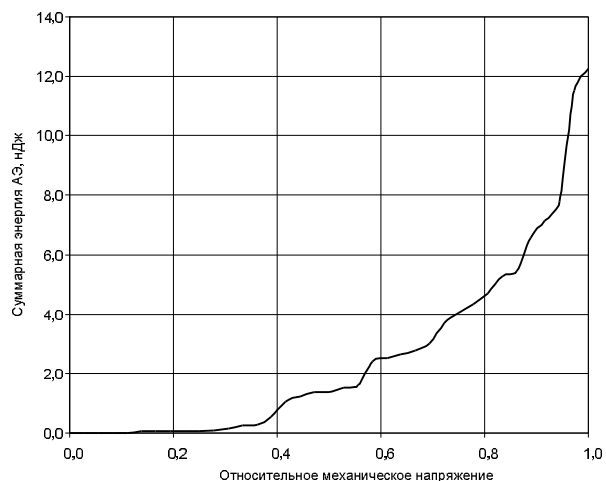


Рисунок 4.41 – Суммарная энергия АЭ, образец 2

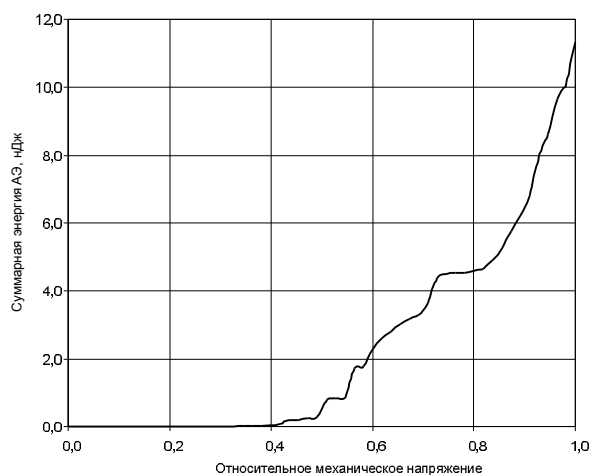


Рисунок 4.42 – Суммарная энергия АЭ, образец 3

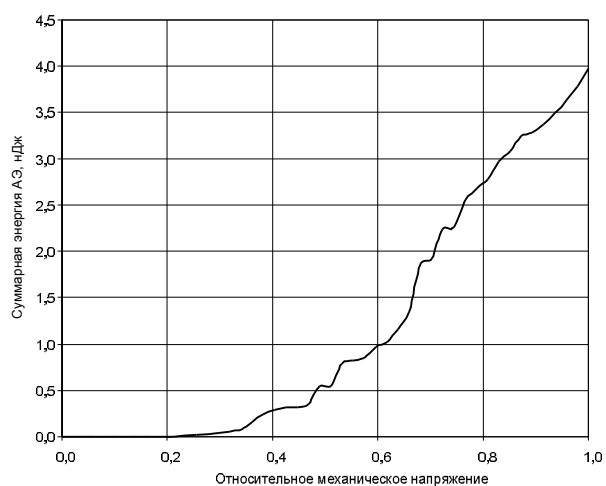


Рисунок 4.43 – Суммарная энергия АЭ, образец 4

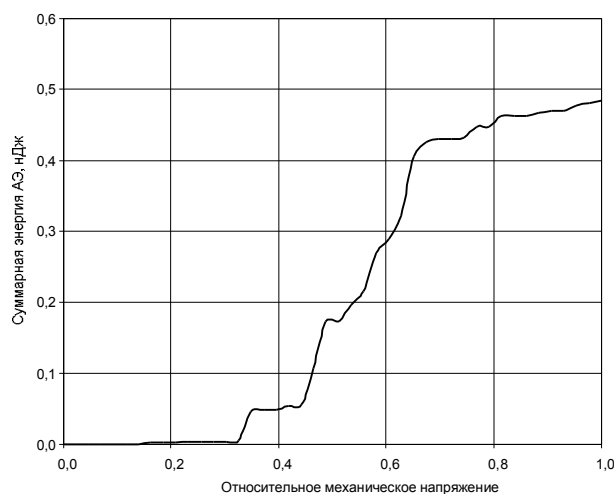


Рисунок 4.44 – Суммарная энергия АЭ, образец 5

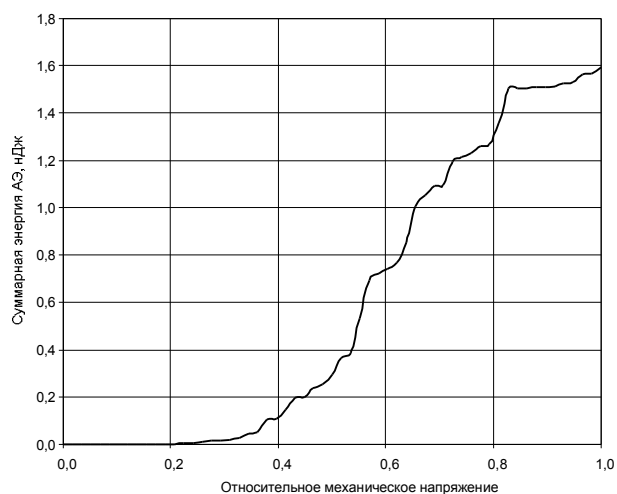


Рисунок 4.45 – Суммарная энергия АЭ, образец 6

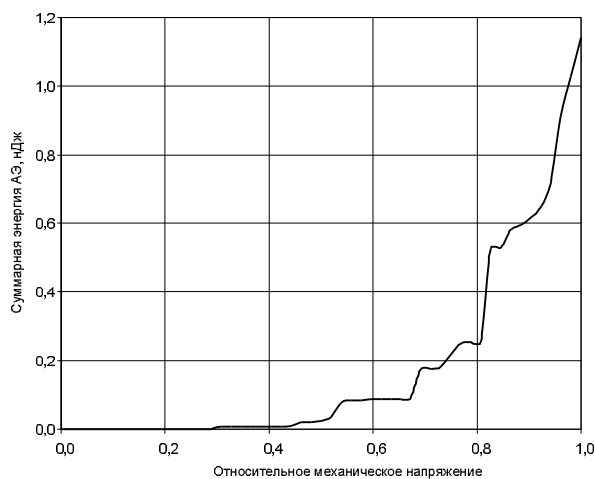


Рисунок 4.46 – Суммарная энергия АЭ, образец 7

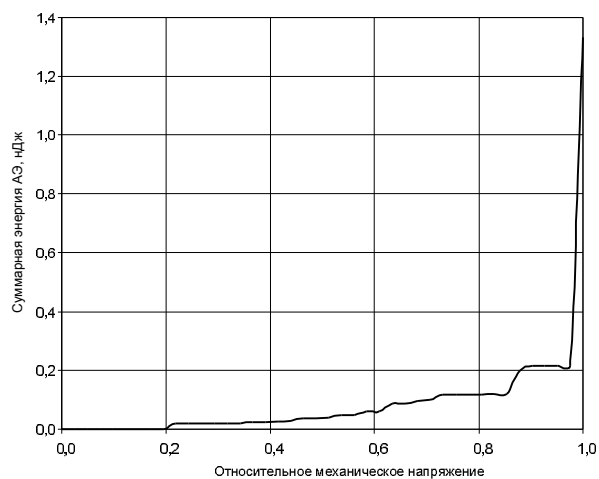


Рисунок 4.47 – Суммарная энергия АЭ, образец 8

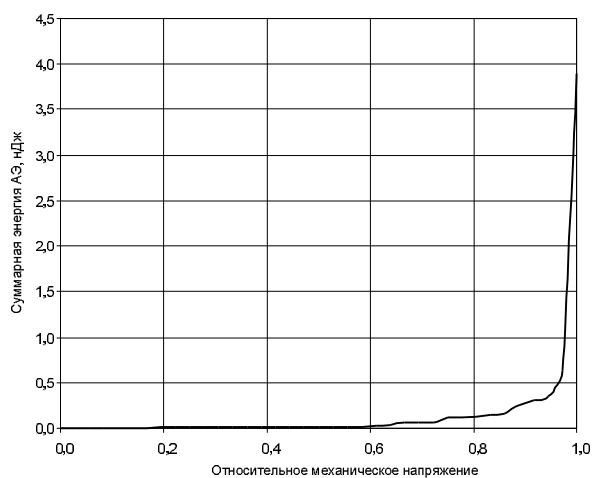


Рисунок 4.48 – Суммарная энергия АЭ, образец 9

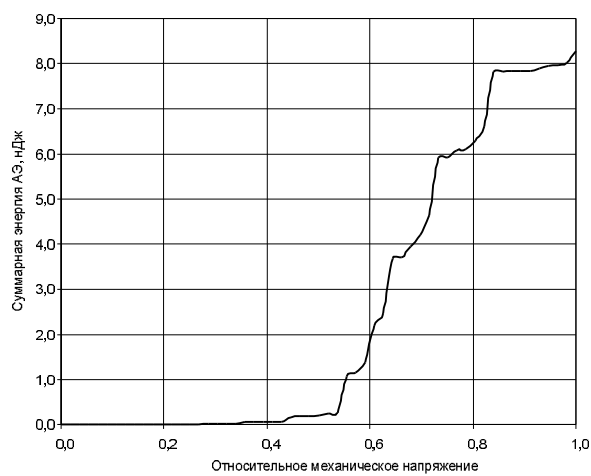


Рисунок 4.49 – Суммарная энергия АЭ, образец 10

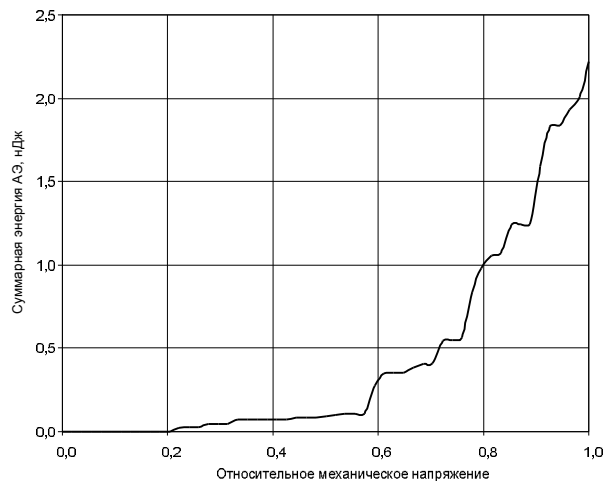


Рисунок 4.50 – Суммарная энергия АЭ, образец 11

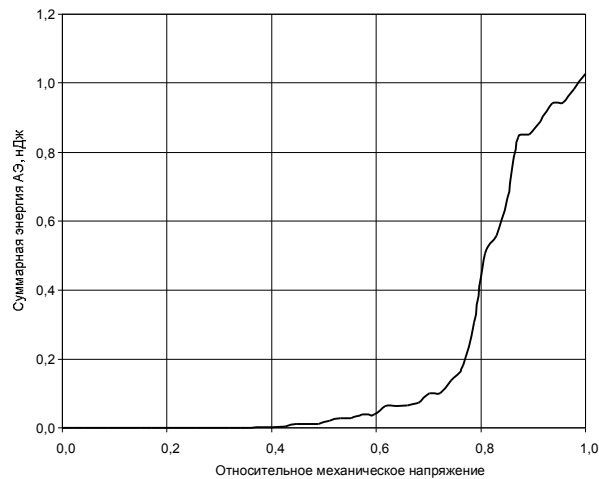


Рисунок 4.51 – Суммарная энергия АЭ, образец 12

В сериях вяжущих, изготовленных без использования комплексно модифицированного наполнителя, среднее значение медианного напряжения составляет 0,85; 0,64 и 0,78 (для вяжущих на основе ферроборового шлака, талька и глины, соответственно). Для вяжущих на основе комплексно модифицированного наполнителя среднее значение медианного напряжения составляет 0,94, что на 24 % превышает среднее, найденное для всех остальных вяжущих.

Абсолютные значения энергии АЭ для вяжущих на основе комплексно модифицированного наполнителя сравнительно невелики: среднее значение энергии для образцов 7...9 равно 2,12 нДж, что составляет 62 % от среднего, найденного для всех остальных образцов. Косвенно это также свидетельствует о пониженной дефектности этого вида вяжущего.

Одним из интегральных показателей качества сформировавшейся структуры материала является значение предела прочности при сжатии. Коэффициенты корреляции пределов прочности при сжатии, медианного напряжения и суммарной энергии АЭ приведены в таблице 4.19.

Таблица 4.19 – Результаты корреляционного анализа

№ образцов	$r_{Rs}$	$r_{RE}$	$r_{Es}$
1...3	0,91	0,96	0,96
4...6	0,40	0,19	0,98
7...9	0,98	0,76	0,60
10...12	0,90	-0,97	-0,95

В таблице 4.19 использованы обозначения:

–  $r_{Rs}$  – линейный коэффициент корреляции предела прочности при сжатии и медианного напряжения;

–  $r_{RE}$  – линейный коэффициент корреляции предела прочности при сжатии и суммарной энергии АЭ;

–  $r_{Es}$  – линейный коэффициент корреляции суммарной энергии АЭ и медианного напряжения.

Как следует из данных таблицы 4.19, предел прочности при сжатии и медианное напряжение находятся в устойчивой корреляционной связи: среднее значение соответствующего коэффициента корреляции составляет 0,80. Эта связь является наиболее тесной для вяжущих на основе комплексно модифицированного наполнителя: коэффициент корреляции предела прочности

при сжатии и медианного напряжения составляет 0,98, что свидетельствует о практически линейной зависимости.

Таким образом, 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 пределы прочности при сжатии и изгибе, а также на внутреннее напряженное состояние, позволяющие проводить оптимизацию параметров технологии наномодифицированных серных вяжущих веществ.

Показано, что термообработка талька при 800...900 °С (физический способ модифицирования) способствует значительному повышению предела прочности при сжатии. При этом прочность на изгиб возрастает на 31 %. Модифицирование поверхности (физико-химическое комплексное модифицирование) талька приводит также к повышению прочности материала, однако это повышение несколько меньше, так как каучук блокирует активные центры на поверхности наполнителя.

Установлено, что максимальные значения прочности тальксодержащих серных вяжущих достигаются при использовании разбавленных 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 обработки – 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 обработки – 120...180 минут.

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. 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.

### Выводы

1) Показано, что термическая обработка используемых дисперсных фаз (физический способ активизации) 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, магнезита и др.) и образованию других (силикатов магния, кремнезема, периклаза). Термическая обработка глины приводит к структурным изменениям, которые вызваны в основном структурными преобразованиями минералов группы смектитов, в частности, монтморрилонита. С  $\beta$ -кварцем структурные преобразования не происходят. При этом наблюдается некоторое увеличение относительной интенсивности максимумов, принадлежащих  $\beta$ -кварцу, после термической обработке при 800 °С. Это можно объяснить частичной кристаллизацией образующегося кремнезема при термическом разложении алюмосиликатов, начинающимся при температурах более 450 °С.

2) Исследование процессов структурообразования серных вяжущих веществ показывает, что физический и физико-химический комбинированный метод 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 образовании 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. Так, если без добавки интенсивность характерной для серы линии  $d = 3,86 \text{ \AA}$  составляет 2843 имп/с, то с прекурсором, соответственно, 2761 имп/с.

3) Анализ кинетики изменения предельного напряжения сдвига расплава серного вяжущего на немодифицированном наполнителе свидетельствует о том, что она также 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  $\tau$ . 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 как физическими процессами испарения органического растворителя (керосина), так и химическим взаимодействием серы с каучуком. Затем наблюдается интенсивное увеличение  $\tau$ , причем скорость роста зависит от содержания каучука.

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 заполнителя. При этом в процессе перемешивания удаление газообразных продуктов из тонких слоев вяжущего, нанесенного на заполнитель, будет происходить существенно интенсивнее, что существенно снизит негативное влияние избыточной пористости.

4) Установлено, что зависимости средней плотности и пористости серных вяжущих от содержания предлагаемых наполнителей подчиняются классическим закономерностям, установленным для серных строительных материалов. Зависимости средней плотности и пористости вяжущих от степени наполнения имеют экстремальный характер, при этом при увеличении удельной поверхности наполнителя наблюдается смещение экстремума в область меньших степеней наполнения. Термообработка наполнителя приводит к повышению средней плотности и снижению пористости серных вяжущих, что можно объяснить повышением плотности наполнителя. Использование прекурсора, имеющего значительно меньшую плотность по сравнению с наполнителями и серой, приводит к закономерному снижению средней плотности серных вяжущих. Применение комплексно модифицированных наполнителей требует использование изотермической выдержки, эффективная величина которой не менее 70 минут.

5) 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 пределы прочности при сжатии и изгибе, а также на внутреннее напряженное состояние, позволяющие проводить оптимизацию параметров технологии наномодифицированных серных вяжущих веществ.

Показано, что термообработка талька при 800...900 °С (физический способ модифицирования) способствует значительному повышению предела прочности при сжатии. При этом прочность на изгиб возрастает на 31 %. Модифицирование поверхности (физико-химическое комплексное модифицирование) талька приводит также к повышению прочности материала, однако это повышение несколько меньше, так как каучук блокирует активные центры на поверхности наполнителя.

Установлено, что максимальные значения прочности талькосодержащих серных вяжущих достигаются при использовании разбавленных 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 обработки – 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 обработки – 120...180 минут.

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. 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.

## ГЛАВА 5. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

### 5.1. Водопоглощение и водостойкость

Воздействие эксплуатационных факторов приводит к постепенному разрушению материала, которое начинается с разрыва перенапряженных связей, перераспределением напряжений, образованием микро- и макротрещин [202-205]. Предложение о механизме деструкции композитов на основе серы изложены в работах [2, 10, 206-209]. Сущность его заключается в следующем. Структура композита представлена совокупностью напряженных и перенапряженных связей. Воздействие эксплуатационных факторов приводит к разрыву перенапряженных связей и перераспределению напряжений на ненапряженные и напряженные связи, которые становятся перенапряженными и впоследствии разрываются. В результате происходит циклическое изменение числа перенапряженных и напряженных связей (рисунок 5.1):

$$\begin{cases} \frac{dN_b}{dt} = \alpha N_b N_s \\ \frac{dN_s}{dt} = (\beta - \alpha N_b) N_s \end{cases}, \quad (5.1)$$

где  $N_s$ ,  $N_b$  – количество, соответственно, напряженных и разорванных связей;  $\alpha$ ,  $\beta$  – константы скоростей разрыва и образования перенапряженных связей.

В начальный период эксплуатации может наблюдаться повышение коэффициента стойкости материала, который по мере накопления разорванных связей сменится снижением прочности (рисунок 5.2).

Определение кинетических параметров процесса деструкции серных композитов проводится по формулам [2, 207, 208]:

$$\begin{aligned} \Delta S &= R \ln(F_n^{-1-c}); \\ B_E &= RT_3 \ln\left(\frac{b}{c} F_0^{-2c-1}\right); \\ U &= RT_3 \ln\left(\frac{c}{b} F_0^c\right); \\ n &= 1+c; \quad k_d = \frac{b}{c} F_0^{-c}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

где  $B_E$  – энергетический показатель процесса деструкции, равный  $B_E = \Delta S T - U$ ;  $\Delta S$  – удельное количество энергии, поглощенной материалом;  $U$  – энергия

активации процесса деструкции;  $F$  – параметр (свойство), характеризующий изменение структуры материала в процессе воздействия эксплуатационной среды ( $F(0) = F_0$ );  $k_d$  – константа, характеризующая динамику и интенсивность протекания структурообразующих процессов;  $n$  – константа;  $T_s$  – температура среды.

Определение параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$  проводится посредством аппроксимации экспериментальных данных кинетики изменения коэффициента стойкости материала [2, 207, 208]:

$$k_{cr} = (a + bx)^{-\frac{1}{c}}, \quad (5.3)$$

где  $x$  – эксплуатационное воздействие.

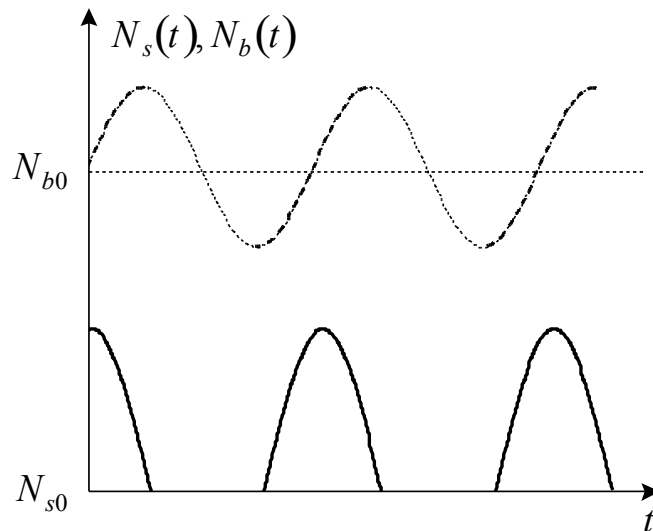


Рисунок 5.1 – Временные зависимости числа разорванных и напряженных связей в композитах [2]

Установление параметров процесса деструкции позволяют осуществить прогнозирование стойкости материала в эксплуатационной среде [2, 207, 208]. При этом долговечный материал соответствует условию:

$$k_E = \max \text{ и } |\Delta S| = \min. \quad (5.4)$$

Качество продукции является интегральным показателем, рассчитываемым по обобщенному критерию различного вида. В [77, 194] предложен обобщенный критерий вида:

$$F_k = \sum_{i=1}^m \alpha_i \sqrt[n_i]{\prod_{j=1}^{n_i} k_j},$$

где  $\alpha_i$  – коэффициенты весомости ( $\sum_{i=1}^m \alpha_i = 1$ );  $\sqrt[n_i]{\prod_{j=1}^{n_i} k_j}$  – группа частных критериев, объединенных в соответствие с принятой классификацией (например, физико-механические, теплофизические свойства и т.д.);  $k_j = I_j/I_{j,c}$  – частный критерий;  $I$ ,  $I_c$  – показатель свойства; индексом «с» обозначен контрольное значение свойства.

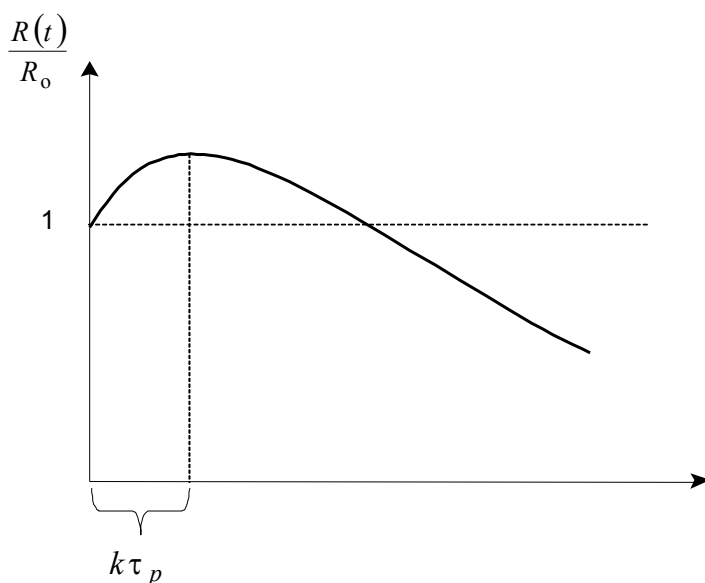


Рисунок 5.2 – Кинетика изменения прочности композиционного материала ( $\tau_p$  – период релаксации внутренних напряжений;  $k \leq 1$ )

Как правило, нанотехнология приводит к существенному увеличению показателей только некоторых свойств. Это закономерно изменяет значение обобщенного критерия  $F_k$ , однако величина этого изменения зависит от перечня свойств как изменяющихся при использовании принципов нанотехнологии, так определяющих качество материала.

Предположим [214], что использование нанотехнологии приводит к изменению показателя свойства в  $a$  раз, то есть

$$I = aI_c, \quad a > 1.$$

При  $i > 1$  и  $n_i > 2$  относительное изменение  $F_k$  равно

$$\chi = \frac{F_k - F_{k,0}}{F_{k,0}} = \alpha \left( \sqrt[n]{\prod_{j=1}^n k_j} - 1 \right)^1,$$

где индекс «0» обозначает значение обобщенного критерия качества материала до применения приемов нанотехнологии.

При  $l \leq n$  (здесь  $l$  – количество свойств, показатели которых увеличиваются вследствие применения нанотехнологии;  $n > 3$ ) и  $\alpha \in I[0,1; 0,5]$  значения  $\chi$  приведены в таблице 5.1.

Значения  $\chi$ , представленные в таблице 5.1, количественно характеризует заключения, которые можно сделать интуитивно:

1) значения относительного изменения обобщенного критерия качества  $\chi$  имеют невысокие значения (в рассмотренном варианте не превышает 30 %). При разработке технологии наномодифицирования целесообразно повышать свойства, определяющие область его применения, то есть являющиеся для оптимизируемого материала главными (коэффициент весомости для данной группы свойств является максимальным);

2) воздействие нанотехнологии должно распространяться на несколько свойств. В противном случае достижение, выявленное на некотором свойстве, будет нивелировано.

Отсюда также очевидно, что важно определить параметр, наиболее полно характеризующий процесс деструкции материала. В [214] показано, что такой величиной является удельное количество энергии, поглощенной материалом в процессе эксплуатации  $\Delta S$ . Распространенной эксплуатационной средой является вода. Уникальные свойства воды, определяемые строением ее молекул (размер и дипольный момент), обеспечивают ей универсальную растворяющую способность [210-212].

---

<sup>1</sup> Расчет производился из предположения, что все свойства, показатели которых увеличены в результате применения нанотехнологии, сведены в одну группу. Отсюда можно записать

$$F_k = \alpha_n \sqrt[n]{\prod_{j=1}^n k_j} + A.$$

При нормировке обобщенного критерия качества исходного материала ( $F_{k,0} = 1$ ):

$$A = 1 - \alpha.$$

После замены  $A$  получим искомую формулу.



Таблица 5.1 – Значения относительного изменения обобщенного критерия качества  $\chi$

		Значение $n$				
		2	3	4	5	6
Значение $l$	Коэффициент весомости $\alpha = 0,1$					
	1	4,1	2,6	1,9	1,5	1,2
	2		5,9	4,1	3,2	2,6
	3			5,7	4,3	3,5
	4				5,2	4,1
	Коэффициент весомости $\alpha = 0,3$					
	1	12,4	7,8	5,7	4,5	3,7
	2		17,6	12,4	9,6	7,8
	3			17,0	12,9	10,4
	4				15,5	12,4
	Коэффициент весомости $\alpha = 0,5$					
	1	20,7	13,0	9,5	7,4	6,1
	2		29,4	20,7	16,0	13,0
	3			28,3	21,5	17,4
	4				25,8	20,7

Примечание. В расчете принята величина коэффициента  $a = 2$ .

Чистая сера является гидрофобным веществом, однако в ней содержатся растворимые соединения и она в расплавленном состоянии обладает высокой химической активностью по отношению к дисперсным фазам, что приводит к образованию водорастворимых сульфидов (см. раздел 3.3), растворение которых существенно снижает долговечности серных строительных материалов [2]. Решение задачи повышения долговечности серных композитов, изготовляемых на основе кремнеземсодержащих минерально-сырьевых ресурсов, предложено в [66, 73, 76-78], сущность которого заключается в нанесении на химически активные по отношению к сере дисперсные фазы слоя каучука, обеспечивающего блокирование активных центров и снижение величины внутренних напряжений при кристаллизации расплава серы посредством образования вулканизата. Предложенное решение используется в данной работе, однако дополнительно для повышения активности наполнителя на основе алюминий- и магнийсодержащих горных пород и минералов проводится их термическая обработка, позволяющая

существенно повысить физико-механические свойства серных вяжущих, а количество используемого прекурсора (растворы каучука в керосине) и его толщина на поверхности дисперсной фазы (о технологии наномодифицирования серных вяжущих веществ) [191, 213-215].

Экспериментальные данные по водопоглощению серных вяжущих веществ, изготовленных на тальке, глине Лягушевского месторождения и ферроборовом шлаке, представлены на рисунках 5.3...5.6.

Анализ представленных данных показывает, что кинетика водопоглощения описывается классической для серных строительных материалов зависимостью:

$$W = W_{\max} (1 - \exp(-bt)), \quad (5.5)$$

где  $W_{\max}$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в таблице 5.2 (коэффициент  $W_{\max}$  соответствует максимальному водопоглощению материала).

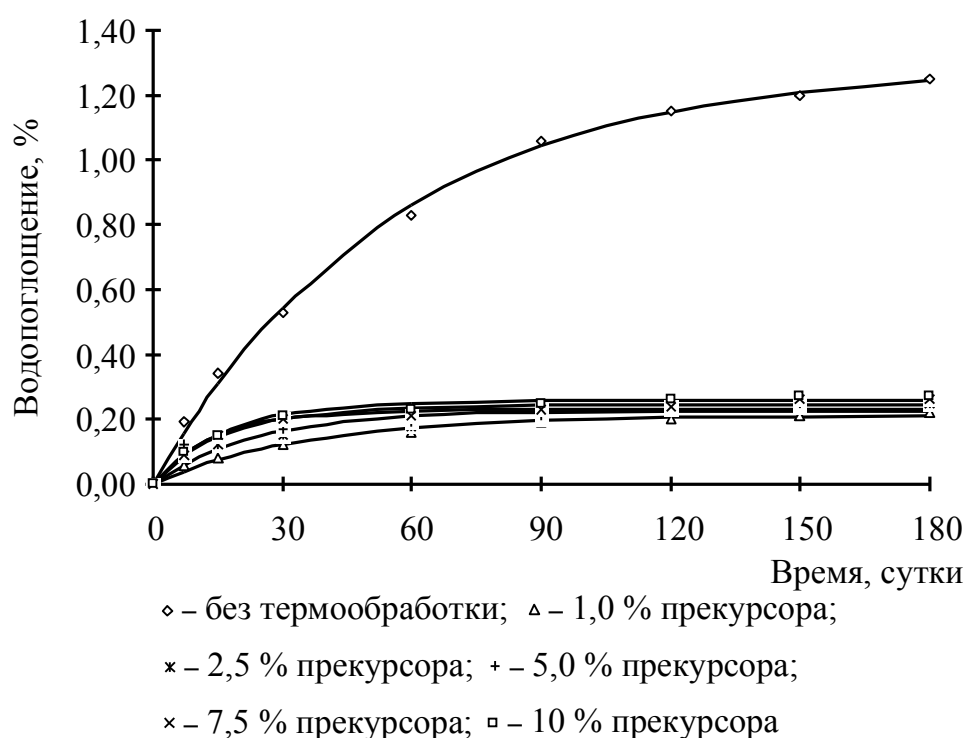


Рисунок 5.3 – Кинетика водопоглощения серных вяжущих, изготовленных на термически необработанном техническом тальке и содержащих прекурсор (25 % раствор каучука СКДН-Н в керосине; продолжительность изотермической обработки – 120 мин.)

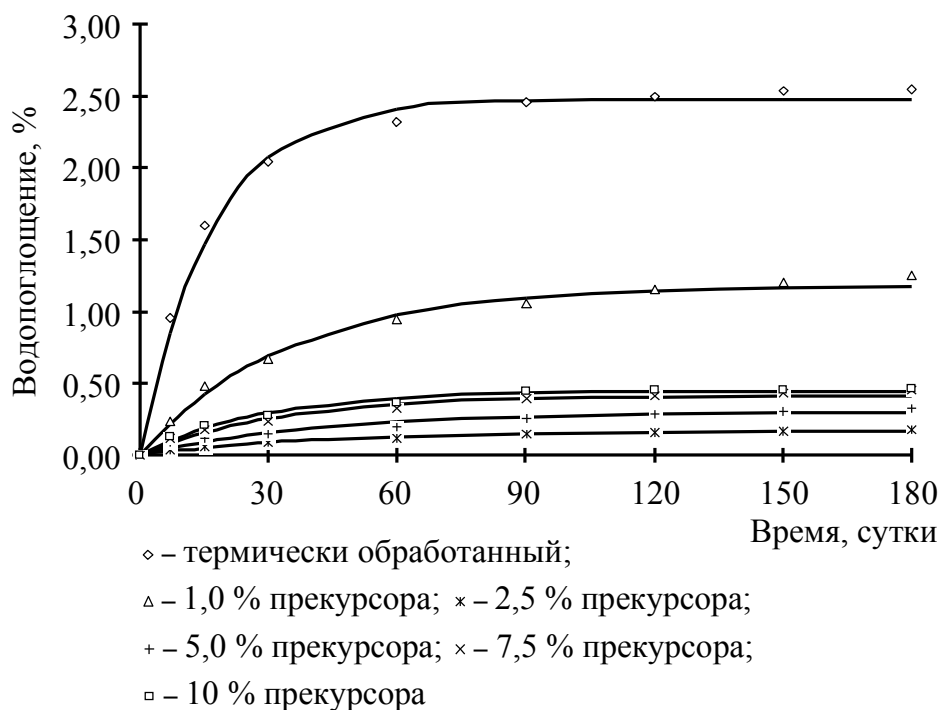


Рисунок 5.4 – Кинетика водопоглощения серных вяжущих, изготовленных на термически обработанном техническом тальке и содержащих прекурсор (25 % раствор каучука СКДН-Н в керосине; продолжительность изотермической обработки – 120 мин.)

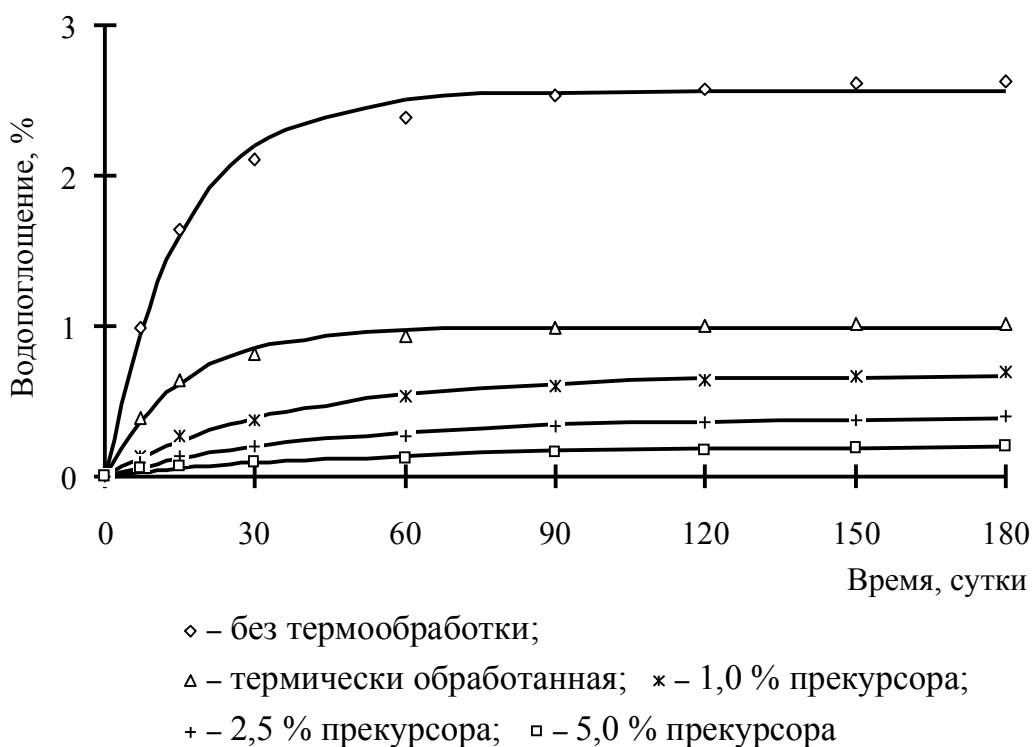


Рисунок 5.5 – Кинетика водопоглощения серных вяжущих, изготовленных на термически обработанной глине Лягушевского месторождения и содержащих прекурсор (50 % раствор каучука СКДН-Н в керосине; продолжительность изотермической обработки – 180 мин.)

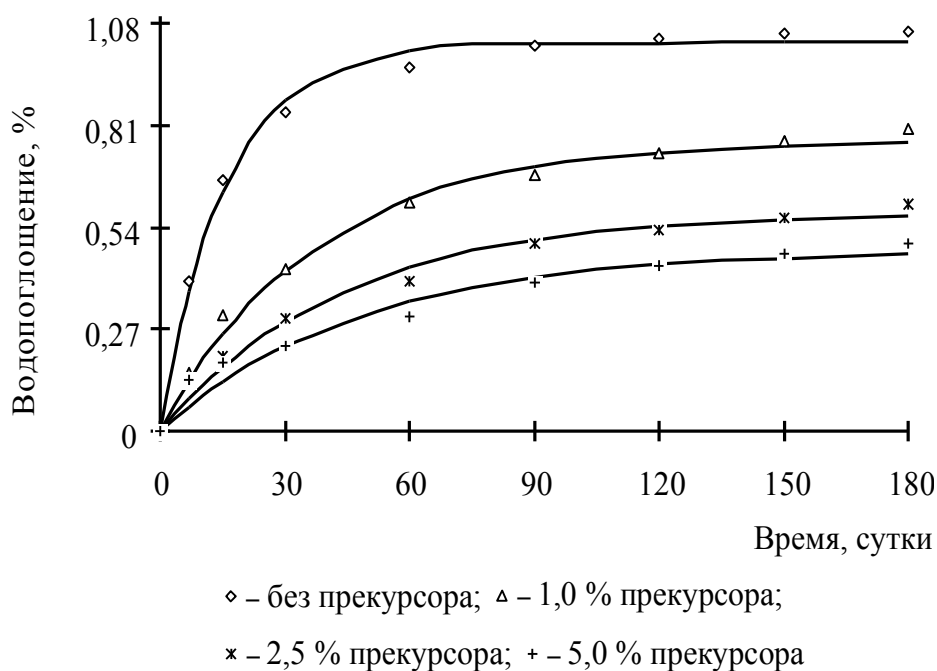


Рисунок 5.6 – Кинетика водопоглощения серных вяжущих, изготовленных на ферроборовом шлаке и содержащих прекурсор (60 % раствор каучука СКДН-Н в керосине; продолжительность изотермической обработки – 120 мин.)

Сопоставление значений эмпирических коэффициентов зависимости (5.5) и кинетических зависимостей, представленных на рисунках 5.3...5.6, показывает, что водопоглощение образцов серных вяжущих, изготовленных на основе предлагаемых наполнителей, не превышает 3 % за 180 суток экспозиции в воде. Наибольшее водопоглощение наблюдается у образцов серного вяжущего, изготовленного на глине Лягушевского месторождения, подвергнутой термической обработке при  $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$  (физическая модификация),  $W_{\max} = 2,48\text{ }\%$ , а наименьшим – образцы серного вяжущего на ферроборовом шлаке ( $W_{\max} = 1,03\text{ }\%$ ). Активное поглощение воды серными вяжущими, не содержащими прекурсор, завершается на 60...90 суток, а на комплексно модифицированных наполнителях – через 90...120 суток. При этом наличие прекурсора (после термической обработки – вулканизата) обеспечивает существенное снижение водопоглощения:

- для серных вяжущих, изготовленных на техническом тальке, не подвергнутого термической обработке, водопоглощение снижается в 5-6 раз;
- для серных вяжущих, изготовленных на термически обработанном тальке – в 2-14 раз;
- для серных вяжущих, изготовленных на комплексно модифицированной глине Лягушевского месторождения – в 1,6-5,7 раз;

- серных вяжущих, изготовленных на комплексно модифицированном ферроборовом шлаке – в 1,3-2,1 раз.

Таблица 5.2 – Значения эмпирических коэффициентов зависимости (5.5)

Содержание прекурсора, %	Значение эмпирических коэффициентов	
	$W_{\max}$	$b$
1	2	3
Технический тальк (без термообработки)		
–	1,29	0,02
1,0	0,21	0,03
2,5	0,23	0,04
5,0	0,23	0,07
7,5	0,24	0,06
10	0,26	0,06
Технический тальк (термически обработанный)		
–	2,48	0,06
1,0	1,18	0,03
2,5	0,30	0,02
5,0	0,17	0,03
7,5	0,42	0,03
10	0,45	0,04
Глина Лягушевского месторождения		
Без термообработки	2,56	0,07
Термически обработанная	0,99	0,07
1,0	0,67	0,03
2,5	0,39	0,02
5,0	0,20	0,02
Ферроборовый шлак		
–	1,03	0,064
1,0	0,77	0,027
2,5	0,58	0,023
5,0	0,48	0,021

Физическая модификация наполнителя, обеспечивающая термическое разложение минералов, входящих в их состав, и приводящая к образованию аморфного кремнезема (см. раздел 4.1), 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 работах [2, 5, 66], а именно: образованием на границе раздела фаз «сера – наполнитель» и последующем растворением  $\text{SiS}_n$ .

Нарушение сцепления на границе раздела фаз приводит к закономерному снижению прочности материала (рисунки 5.7...5.12). Составы образцов серных вяжущих на различных наполнителях приведены в таблице 5.3. Кинетические и энергетические параметры деструкции серных вяжущих веществ, рассчитанные по методике, представленной в работе [2], представлены в таблице 5.4.

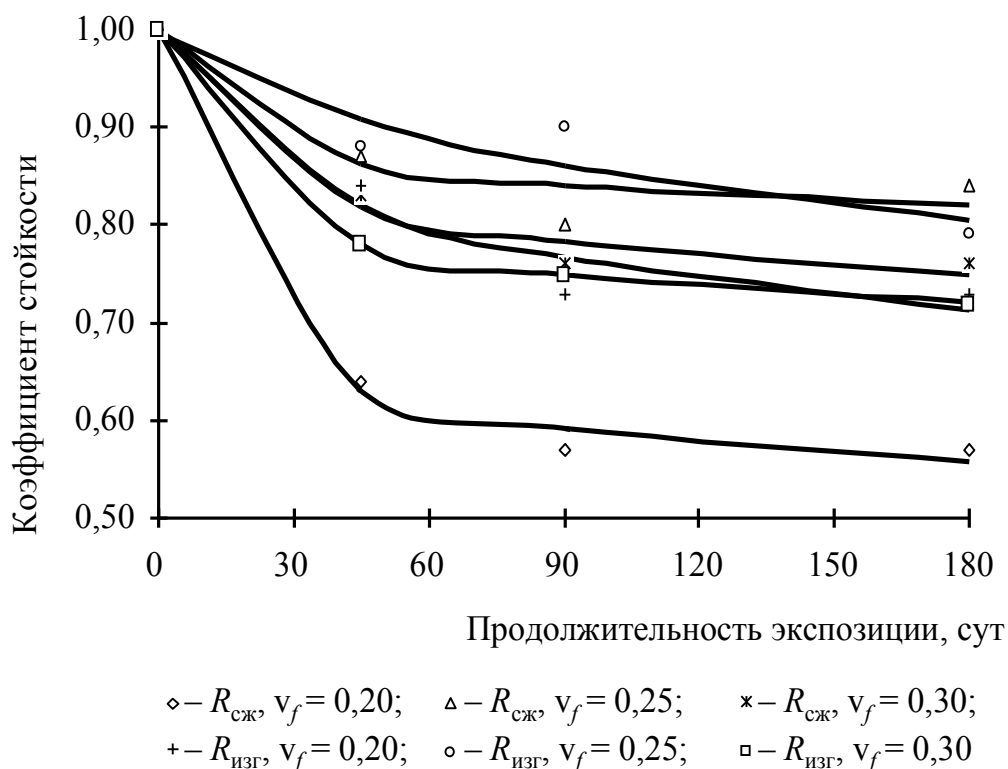


Рисунок 5.7 – Кинетика изменения коэффициента размягчения (коэффициента водостойкости) серных вяжущих на техническом тальке

Таблица 5.3 – Составы серных вяжущих веществ

№ состава	Объёмная степень наполнения	Прочность, МПа	Содержание компонентов, %			
			Сера	Наполнитель	Каучук	Керосин
<b>Тальк</b>						
№1	0,2	24,65	80	20	–	–
№2	0,25	27,39	75	25	–	–
№3	0,3	29,37	70	30	–	–
№1м	0,2	22,34	77,52	19,38	0,78	2,32
№2м	0,25	26,54	72,82	24,27	0,73	2,18
№3м	0,3	27,50	68,09	29,18	0,68	2,05
<b>Глина Лягушевского месторождения</b>						
№4	0,3	27,62	70	30	–	–
№5	0,35	32,62	65	35	–	–
№6	0,4	34,81	60	40	–	–
№4м	0,3	20,69	68,56	29,38	0,69	1,37
№5м	0,35	26,53	63,76	34,33	0,64	1,28
№6м	0,4	30,42	58,94	39,29	0,59	1,18
<b>Ферроборовый шлак</b>						
№7	0,4	28,45	60	40	–	–
№8	0,45	25,94	55	45	–	–
№9	0,5	30,63	50	50	–	–
№7м	0,4	25,20	59,29	39,53	0,59	0,59
№8м	0,45	30,42	54,40	44,51	0,54	0,54
№9м	0,5	28,64	49,50	49,50	0,50	0,50

Таблица 5.4 – Значения эмпирических коэффициентов модели (5.3), кинетических и энергетических параметров процесса деструкции серных вяжущих веществ в воде

Состав	Эмпирические коэффициенты			$n$	$k_{д},$ сут <sup>-1</sup>	$B_E,$ Дж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль·К)	$U,$ Дж/моль	$k_E$	$k_{ст}$
	$a$	$b$	$c$							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Тальк технический</b>										
№1	1,00	4,57	11,51	12,51	$2,45 \cdot 10^{-24}$	-241401,0	-358,1	134693,8	1,26	0,70
№2	1,00	1,52	28,54	29,54	$5,49 \cdot 10^{-51}$	-540550,1	-851,7	286728,7	1,13	0,88
№3	1,00	0,44	15,09	16,09	$2,98 \cdot 10^{-31}$	-313966,2	-469,2	174147,0	1,25	0,84
<b>Глина Лягушевского месторождения</b>										
№4	0,99	0,08	40,28	41,28	$2,64 \cdot 10^{-66}$	-706497,7	-1115,4	374110,6	1,13	0,87
№5	1,00	1,16	22,08	23,08	$9,41 \cdot 10^{-43}$	-446956,3	-695,3	239752,1	1,16	0,86
№6	0,99	0,05	37,24	38,24	$1,68 \cdot 10^{-66}$	-708758,4	-1119,2	375236,5	1,13	0,97
<b>Ферроборовый шлак</b>										
№7	1,00	4,37	15,47	16,47	$3,09 \cdot 10^{-31}$	-319584,2	-488,4	174055,6	1,20	0,76
№8	1,00	0,54	41,44	42,44	$1,86 \cdot 10^{-67}$	-724491,6	-1153,7	380679,6	1,11	0,93
№9	1,00	0,81	22,56	23,56	$1,62 \cdot 10^{-42}$	-443033,4	-686,6	238413,9	1,17	0,87



Продолжение таблицы 5.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Тальк комплексно модифицированный</b>										
№1м	1,00	21,08	24,69	25,69	$6,48 \cdot 10^{-42}$	-443440,0	-699,6	234973,5	1,13	0,80
№2м	1,00	0,00016	0,08	1,08	$1,44 \cdot 10^{-09}$	-59594,9	-90,7	50448,3	5,52	1,00
№3м	1,01	0,01	3,16	4,16	$4,04 \cdot 10^{-14}$	-112383,5	-120,7	76409,4	2,12	0,88
<b>Глина Лягушевского месторождения комплексно модифицированная</b>										
№4м	0,99	0,13	41,29	42,29	$5,53 \cdot 10^{-64}$	-680830,0	-1073,7	360871,6	1,13	0,96
№5м	1,00	0,34	22,91	23,91	$2,84 \cdot 10^{-42}$	-437783,0	-673,7	237019,5	1,18	0,90
№6м	1,00	5,61	43,32	44,32	$1,16 \cdot 10^{-73}$	-801592,3	-1293,6	416094,1	1,08	0,90
<b>Ферроборовый шлак комплексно модифицированный</b>										
№7м	0,98	0,04	17,67	18,67	$5,76 \cdot 10^{-34}$	-338087,9	-498,2	189626,2	1,28	0,94
№8м	0,97	0,04	38,39	39,39	$5,82 \cdot 10^{-65}$	-689977,1	-1085,7	366451,5	1,13	0,97
№9м	1,00	1,57	21,37	22,37	$2,15 \cdot 10^{-40}$	-420573,8	-651,9	226297,2	1,16	0,85

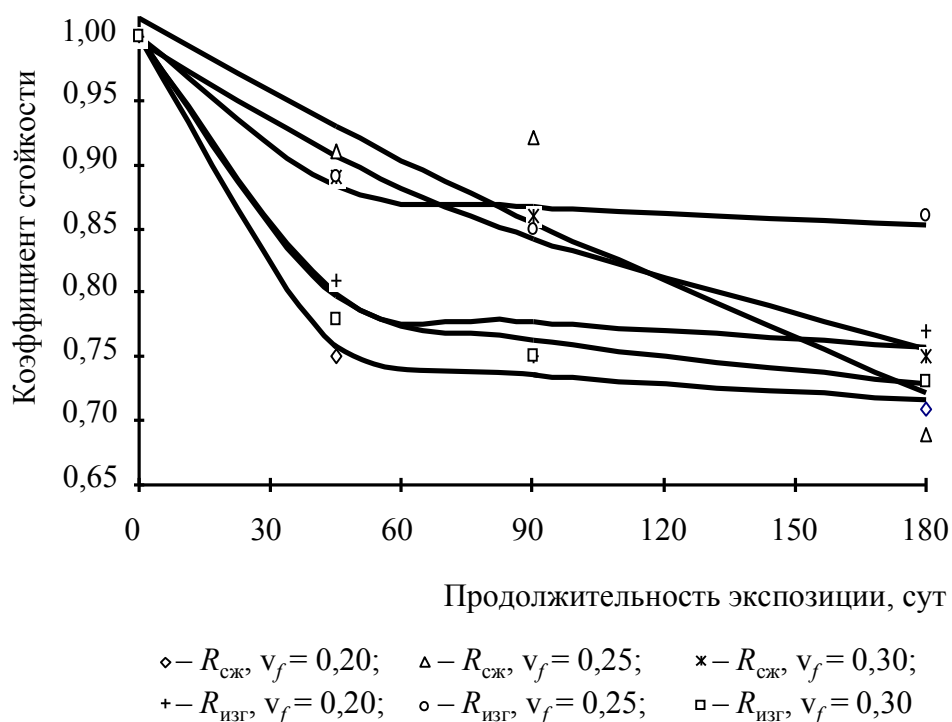


Рисунок 5.8 – Кинетика изменения коэффициента размягчения (коэффициента водостойкости) серных вяжущих на комплексно модифицированном тальке (прекурсор – 25 % раствор каучука СКДН-Н в керосине)

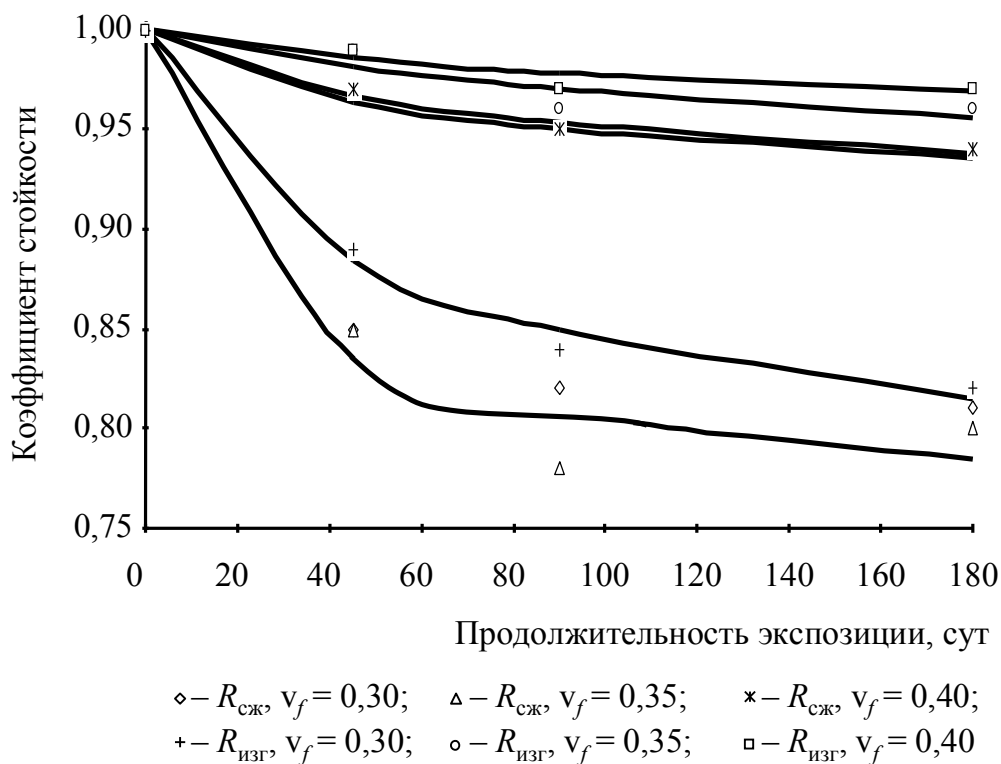


Рисунок 5.9 – Кинетика изменения коэффициента размягчения (коэффициента водостойкости) серных вяжущих на глине Лягушевского месторождения

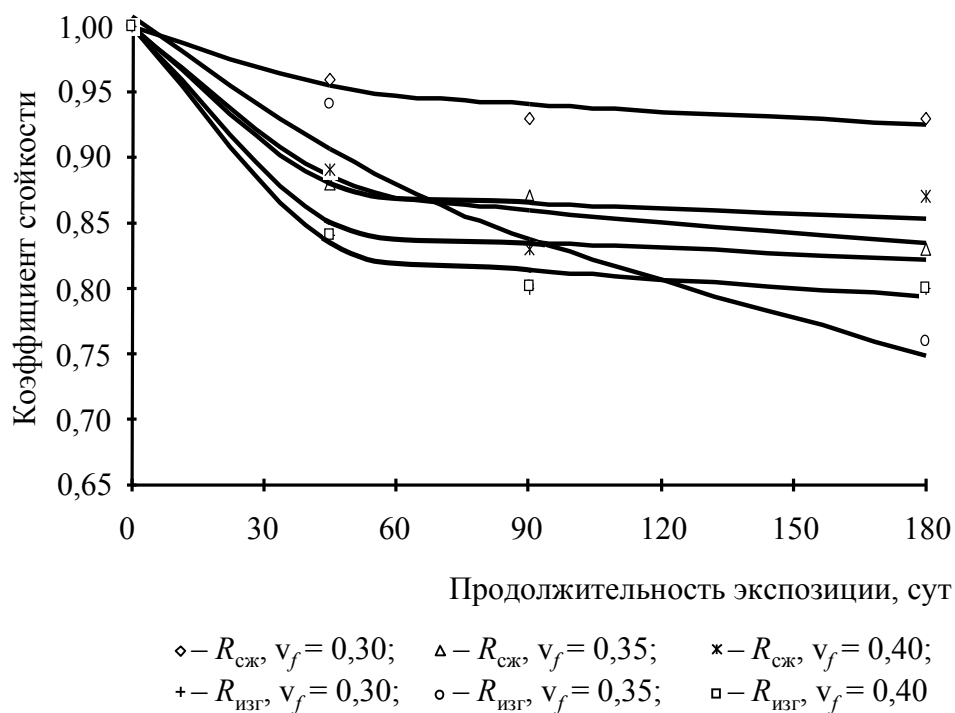


Рисунок 5.10 – Кинетика изменения коэффициента размягчения (коэффициента водостойкости) серных вяжущих на комплексно модифицированной глине Лягушевского месторождения (прекурсор – 50 % раствор каучука СКДН-Н в керосине)

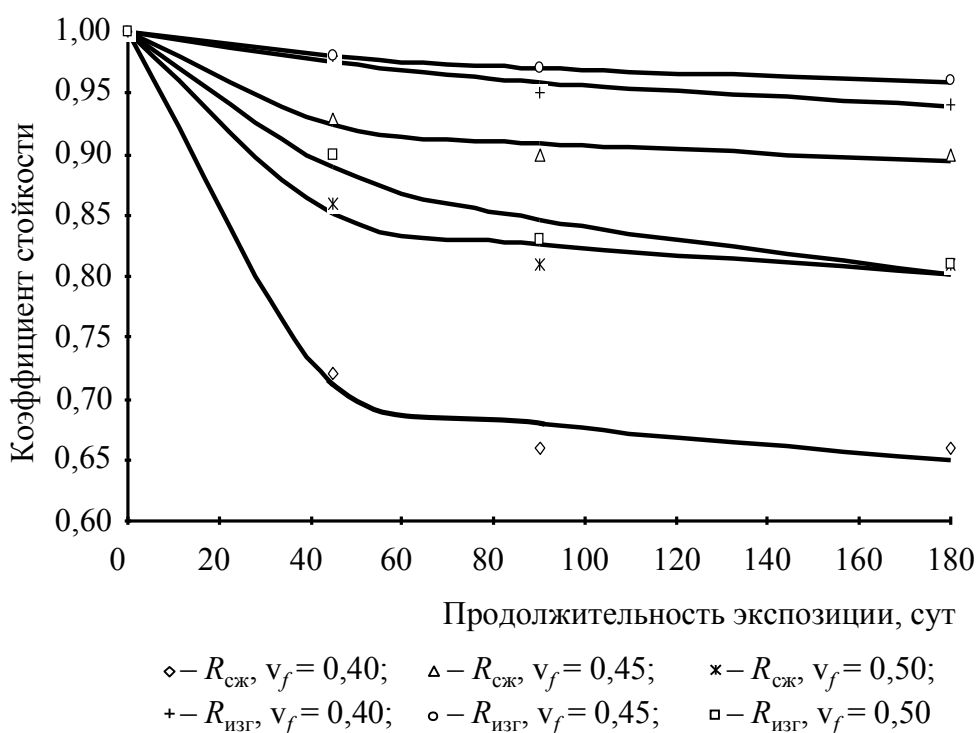


Рисунок 5.11 – Кинетика изменения коэффициента размягчения (коэффициента водостойкости) серных вяжущих на ферроборовом шлаке

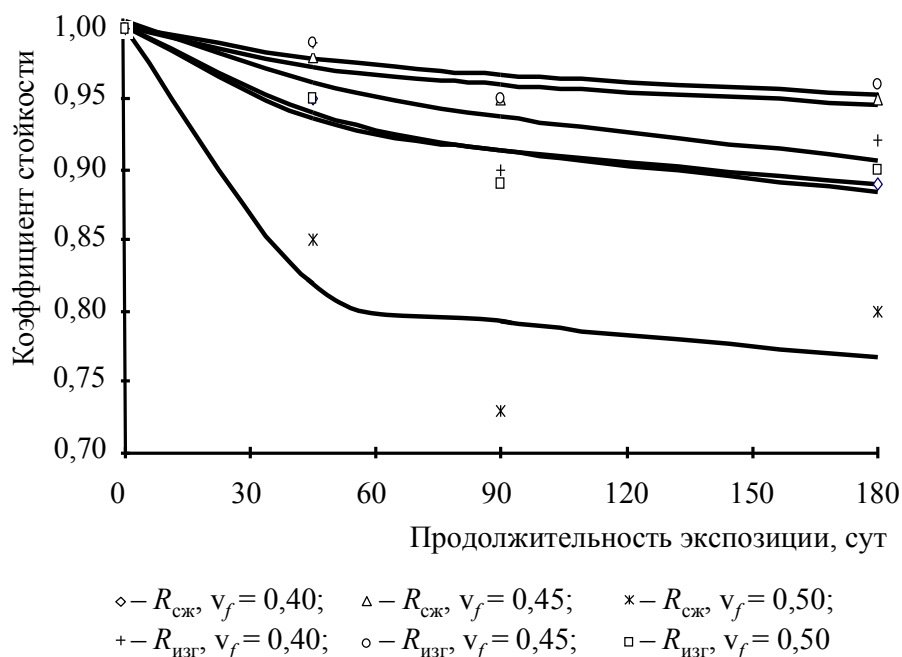


Рисунок 5.12 – Кинетика изменения коэффициента размягчения (коэффициента водостойкости) серных вяжущих на комплексно модифицированном ферроборовом шлаке (прекурсор – 60 % раствор каучука СКДН-Н в керосине)

Анализ представленных данных как по кинетике изменения коэффициента водостойкости (рисунки 5.7...5.12), так и кинетических и энергетических параметров процесса деструкции (таблица 5.4) показывают, что по параметру  $\Delta S$  для оптимальных по прочности составов серного вяжущего комплексное модифицирование наполнителя приводит к получению материала, обладающего высокой стойкостью к воздействию воды (рисунок 5.13).

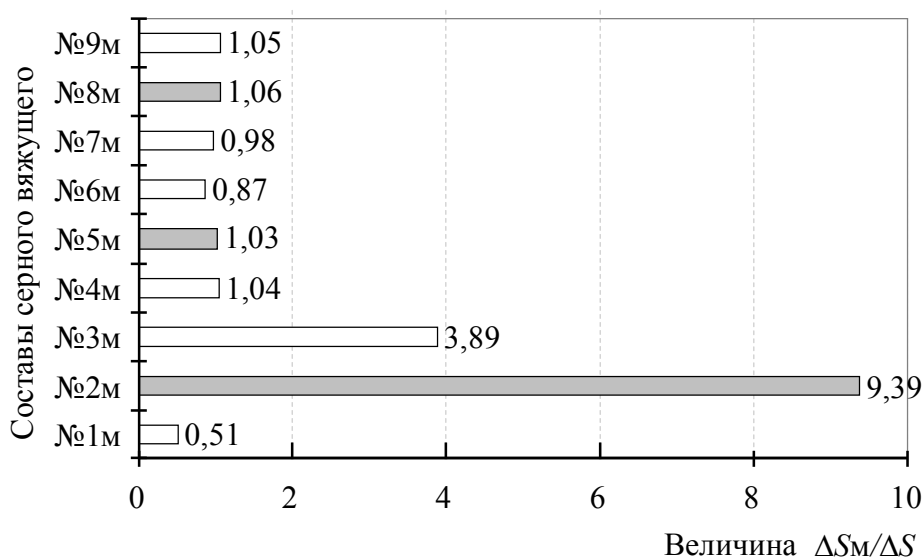


Рисунок 5.13 – Соотношение для различных составов серного вяжущего на основе комплексно модифицированных наполнителей

Наибольшее положительное влияние комплексное модифицирование оказывает на водостойкость серных вяжущих, изготовленных на тальке, а менее значимое – серные вяжущие на глине Лягушевского месторождения.

Таким образом, на основе проведенных исследований по изучению влияния технологии наномодифицирования на водостойкость серных вяжущих веществ на основе различных видов наполнителей показано, что использование комплексного физико-химического метода позволяет повысить стойкость серных вяжущих к воздействию воды. По величине коэффициента водостойкости наномодифицированные серные вяжущие вещества относятся к водостойким материалам. Наиболее значимое влияние на водостойкость технология наномодифицирования оказывает на серные вяжущие вещества, изготовленные на тальке.

## 5.2. Химическая стойкость

Серные конструкции и изделия в процессе эксплуатации подвергаются воздействию различных агрессивных сред. С учетом химических свойств серы изделия на ее основе рекомендуется эксплуатировать в условиях солевой и кислотной агрессии [1...11]. Часто основным компонентом композита, разрушающимся под действием агрессивных сред и экранирующим дисперсные фазы, является вяжущее вещество. Указанное предопределяет необходимость дополнительного исследования химической стойкости серных вяжущих веществ в различных агрессивных средах:

- 5 %-ый раствор соляной кислоты;
- 5 %-ый раствор хлорида натрия;
- 5 %-ый раствор сульфата магния;
- керосин.

Составы серных вяжущих, из которых были изготовлены образцы, хранившиеся в агрессивной среде до 180 суток, приведены в таблице 5.3. Анализ кинетики изменения химической стойкости в различных агрессивных средах показывает, что ход зависимостей аналогичен изменению кинетики водостойкости. Кинетические и энергетические параметры процесса деструкции, а также коэффициент стойкости после 180 суток экспозиции серных вяжущих в различных агрессивных средах представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5. – Значения эмпирических коэффициентов модели (5.3), кинетических и энергетических параметров процесса деструкции серных вяжущих веществ в различных агрессивных средах

Состав	Эмпирические коэффициенты			$n$	$k_{д},$ сут <sup>-1</sup>	$B_E,$ Дж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль·К)	$U,$ Дж/моль	$k_E$	$k_{ст}$
	$a$	$b$	$c$							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Соляная кислота 5%</b>										
<b>Тальк технический</b>										
№1	1,00	0,09	6,91	7,91	$1,99 \cdot 10^{-18}$	-165202,3	-215,5	100986,5	1,57	0,79
№2	1,00	0,11	6,76	7,76	$1,61 \cdot 10^{-18}$	-167014,4	-219,8	101507,4	1,55	0,77
№3	1,00	0,24	7,08	8,08	$6,3 \cdot 10^{-19}$	-173745,8	-234,6	103830,1	1,49	0,73
<b>Глина Лягушевского месторождения</b>										
№4	0,98	0,13	43,54	44,54	$1,06 \cdot 10^{-70}$	-757798,0	-1203,4	399191,2	1,11	0,96
№5	1,00	8,82	42,94	43,94	$5,48 \cdot 10^{-75}$	-818118,7	-1323,7	423644,9	1,07	0,89
№6	0,99	0,08	40,28	41,28	$4,94 \cdot 10^{-71}$	-761117,5	-1208,2	401085,7	1,11	0,96
<b>Ферроборový шлак</b>										
№7	1,00	4,88	10,97	11,97	$4,48 \cdot 10^{-24}$	-239003,6	-355,0	133201,4	1,26	0,68
№8	0,99	0,01	21,53	22,53	$9,71 \cdot 10^{-41}$	-410793,5	-612,5	228265,7	1,25	0,98
№9	1,01	0,05	11,55	12,55	$1,15 \cdot 10^{-26}$	-256993,8	-365,8	147986,0	1,36	0,90
<b>Тальк комплексно модифицированный</b>										
№1М	1,00	0,01	1,95	2,95	$6,49 \cdot 10^{-12}$	-89010,8	-84,5	63822,9	2,53	1,00
№2М	1,00	0,04	6,09	7,09	$4,61 \cdot 10^{-18}$	-159818,1	-204,4	98902,6	1,62	0,83
№3М	1,00	0,24	23,15	24,15	$5,9 \cdot 10^{-44}$	-456414,0	-704,0	246615,7	1,18	0,91

Продолжение таблицы 5.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Глина Лягушевского месторождения комплексно модифицированная</b>										
№4М	1,00	3,75	59,53	60,53	$7,11 \cdot 10^{-87}$	-949405,1	-1536,7	491459,0	1,07	0,93
№5М	0,96	0,08	10,50	11,50	$2,62 \cdot 10^{-24}$	-231134,1	-324,2	134528,7	1,39	0,87
№6М	1,00	1,53	28,92	29,92	$4,25 \cdot 10^{-52}$	-553323,4	-873,3	293068,1	1,13	0,88
<b>Ферроборовый шлак комплексно модифицированный</b>										
№7М	0,98	0,04	17,67	18,67	$5,76 \cdot 10^{-34}$	-338087,9	-498,2	189626,2	1,28	0,94
№8М	1,00	0,84	29,53	30,53	$8,7 \cdot 10^{-51}$	-536349,0	-841,5	285586,1	1,14	0,90
№9М	1,00	0,54	41,44	42,44	$1,11 \cdot 10^{-71}$	-773272,6	-1236,6	404779,3	1,10	0,93
<b>Раствор MgSO<sub>4</sub> 5%</b>										
<b>Тальк технический</b>										
№1	0,98	0,03	3,28	4,28	$1,1 \cdot 10^{-13}$	-110406,9	-122,4	73931,3	2,03	0,76
№2	0,99	0,12	6,92	7,92	$6,41 \cdot 10^{-19}$	-171836,8	-228,3	103789,4	1,53	0,78
№3	1,00	9,89	18,84	19,84	$1,05 \cdot 10^{-35}$	-371943,0	-578,5	199541,1	1,16	0,77
<b>Глина Лягушевского месторождения</b>										
№4	0,97	0,04	38,39	39,39	$7,2 \cdot 10^{-64}$	-677348,9	-1064,2	360218,6	1,14	0,97
№5	1,00	0,19	13,05	14,05	$4,31 \cdot 10^{-29}$	-287954,4	-423,3	161817,9	1,28	0,85
№6	0,99	0,01	4,53	5,53	$2,63 \cdot 10^{-16}$	-137107,4	-161,8	88885,3	1,84	0,90
<b>Ферроборовый шлак</b>										
№7	1,00	0,07	3,94	4,94	$1,44 \cdot 10^{-14}$	-122578,5	-146,4	78964,0	1,81	0,70
№8	1,00	1,52	28,56	29,56	$1,48 \cdot 10^{-48}$	-512332,0	-803,6	272863,8	1,14	0,88
№9	0,97	0,01	8,12	9,12	$5,96 \cdot 10^{-22}$	-200307,0	-265,8	121084,2	1,53	0,94

Продолжение таблицы 5.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Тальк комплексно модифицированный</b>										
№1М	0,98	0,09	23,86	24,86	$4,2 \cdot 10^{-43}$	-443427,4	-676,8	241751,5	1,20	0,94
№2М	1,00	2,19	9,28	10,28	$4,36 \cdot 10^{-21}$	-202943,3	-291,2	116154,5	1,34	0,68
№3М	1,00	0,02	3,99	4,99	$3,81 \cdot 10^{-15}$	-125423,6	-144,9	82257,5	1,91	0,84
<b>Глина Лягушевского месторождения комплексно модифицированная</b>										
№4М	0,98	0,03	8,63	9,63	$1,39 \cdot 10^{-20}$	-186153,3	-244,6	113275,2	1,55	0,89
№5М	0,97	0,02	5,54	6,54	$1,93 \cdot 10^{-17}$	-150301,4	-184,4	95349,9	1,74	0,89
№6М	1,00	0,37	18,52	19,52	$1,13 \cdot 10^{-36}$	-374891,0	-569,9	205065,3	1,21	0,87
<b>Ферроборовый шлак комплексно модифицированный</b>										
№7М	1,01	0,45	45,47	46,47	$4,05 \cdot 10^{-72}$	-776859,2	-1240,2	407280,2	1,10	0,94
№8М	0,97	0,03	27,08	28,08	$1,11 \cdot 10^{-48}$	-504211,4	-773,9	273578,7	1,19	0,97
№9М	1,00	0,08	9,62	10,62	$1,91 \cdot 10^{-23}$	-221790,2	-309,3	129606,6	1,41	0,85
<b>Раствор NaCl 5%</b>										
<b>Тальк технический</b>										
№1	1,00	0,38	8,64	9,64	$5,39 \cdot 10^{-21}$	-197815,1	-275,8	115626,1	1,41	0,75
№2	1,00	59,54	28,95	29,95	$5,09 \cdot 10^{-50}$	-538566,6	-863,6	281208,6	1,09	0,81
№3	1,00	31,76	39,11	40,11	$2,26 \cdot 10^{-66}$	-722928,6	-1169,2	374492,7	1,07	0,86
<b>Глина Лягушевского месторождения</b>										
№4	1,00	0,23	30,32	31,32	$1,22 \cdot 10^{-51}$	-542652,6	-846,3	290455,8	1,15	0,93
№5	0,98	0,03	8,47	9,47	$1,59 \cdot 10^{-22}$	-209356,5	-285,2	124359,0	1,46	0,90
№6	1,00	1,28	13,87	14,87	$5,9 \cdot 10^{-29}$	-290682,3	-435,0	161042,1	1,24	0,78



Продолжение таблицы 5.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Ферроборовый шлак</b>										
№7	1,00	4,43	15,20	16,20	$8,37 \cdot 10^{-31}$	-314725,7	-480,3	171585,2	1,20	0,76
№8	0,99	0,01	2,52	3,52	$8,92 \cdot 10^{-13}$	-97241,7	-95,6	68740,3	2,41	0,97
№9	1,04	0,01	11,46	12,46	$4,22 \cdot 10^{-27}$	-258713,9	-363,3	150462,0	1,39	0,95
<b>Тальк комплексно модифицированный</b>										
№1М	1,00	17,03	17,89	18,89	$3, \cdot 10^{-32}$	-332776,5	-514,3	179506,5	1,17	0,75
№2М	1,00	0,02	2,54	3,54	$1,22 \cdot 10^{-12}$	-97884,2	-100,4	67967,5	2,27	0,76
№3М	1,01	0,01	1,51	2,51	$1,92 \cdot 10^{-11}$	-82819,9	-72,8	61139,1	2,82	0,81
<b>Глина Лягушевского месторождения комплексно модифицированная</b>										
№4М	0,99	0,08	22,78	23,78	$2,28 \cdot 10^{-39}$	-400331,4	-603,6	220447,3	1,23	0,93
№5М	1,00	5,14	14,82	15,82	$5,23 \cdot 10^{-29}$	-294222,6	-445,9	161339,0	1,21	0,75
№6М	1,00	0,15	18,36	19,36	$8,59 \cdot 10^{-37}$	-374112,5	-565,0	205750,7	1,22	0,90
<b>Ферроборовый шлак комплексно модифицированный</b>										
№7М	1,00	0,10	39,61	40,61	$1,53 \cdot 10^{-64}$	-687015,4	-1083,8	364057,7	1,13	0,96
№8М	1,00	0,28	41,17	42,17	$3,66 \cdot 10^{-68}$	-731082,8	-1162,3	384710,4	1,11	0,94
№9М	0,99	0,49	42,02	43,02	$1,31 \cdot 10^{-72}$	-783587,0	-1253,4	410078,0	1,10	0,94
<b>Керосин</b>										
<b>Тальк технический</b>										
№1	1,00	15,17	24,03	25,03	$7,48 \cdot 10^{-43}$	-453805,3	-716,4	240322,6	1,13	0,81
№2	1,00	11,46	41,48	42,48	$9,23 \cdot 10^{-70}$	-758838,2	-1224,9	393831,6	1,08	0,88
№3	1,00	1,56	17,19	18,19	$5,96 \cdot 10^{-34}$	-347600,4	-530,4	189540,3	1,20	0,63

Окончание таблицы 5.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Глина Лягушевского месторождения</b>										
№4	0,97	0,04	38,39	39,39	$7,2 \cdot 10^{-64}$	-677348,9	-1064,2	360218,6	1,14	0,97
№5	1,00	0,92	17,51	18,51	$1,47 \cdot 10^{-35}$	-364875,7	-557,6	198706,9	1,20	0,83
№6	0,98	0,04	17,67	18,67	$2,42 \cdot 10^{-36}$	-365979,3	-546,3	203188,1	1,25	0,94
<b>Ферроборовый шлак</b>										
№7	1,00	0,25	6,15	7,15	$1,23 \cdot 10^{-17}$	-159612,3	-211,9	96471,8	1,53	0,70
№8	1,00	0,00	5,32	6,32	$2,17 \cdot 10^{-17}$	-146243,8	-171,8	95058,0	1,86	0,95
№9	1,00	1,78	19,42	20,42	$2,46 \cdot 10^{-37}$	-386232,0	-595,3	208845,8	1,18	0,82
<b>Тальк комплексно модифицированный</b>										
№1М	0,99	0,03	5,87	6,87	$2,02 \cdot 10^{-18}$	-156698,9	-187,1	100938,8	1,81	0,88
№2М	0,98	0,003	1,14	2,14	$4,92 \cdot 10^{-11}$	-76839,9	-60,5	58806,1	3,26	0,87
№3М	0,98	0,003	1,06	2,06	$6,12 \cdot 10^{-11}$	-76102,9	-59,9	58263,0	3,27	0,87
<b>Глина Лягушевского месторождения комплексно модифицированная</b>										
№4М	0,99	0,09	18,98	19,98	$3,18 \cdot 10^{-34}$	-342271,3	-507,3	191097,1	1,26	0,92
№5М	0,99	3,47	43,48	44,48	$7,83 \cdot 10^{-72}$	-779201,2	-1253,5	405647,3	1,09	0,91
№6М	1,01	0,16	18,04	19,04	$2,75 \cdot 10^{-36}$	-368447,6	-555,6	202868,3	1,23	0,90
<b>Ферроборовый шлак комплексно модифицированный</b>										
№7М	1,00	3,95	39,09	40,09	$3,19 \cdot 10^{-62}$	-669693,0	-1070,0	350824,6	1,10	0,90
№8М	1,00	0,36	23,18	24,18	$6,54 \cdot 10^{-42}$	-433538,2	-666,4	234949,5	1,18	0,90
№9М	0,99	0,31	30,69	31,69	$1,94 \cdot 10^{-55}$	-587267,9	-923,3	312117,9	1,13	0,92

Анализ расчетных данных таблицы 5.5 показывает, что комплексное модифицирование также способствует повышению коэффициента химической стойкости серных вяжущих веществ. Для оценки эффективности технологии наномодифицирования используем зависимость относительного изменения показателя качества материала [214]

$$\chi = \frac{F_k - F_{k,0}}{F_{k,0}} = \alpha \left( \sqrt[n]{\prod_{j=1}^n k_j} - 1 \right)$$

или при предположении  $T = \text{const}$ , а также условия  $|\Delta S| = \min$

$$\chi = 0,5 \left( \sqrt[5]{\frac{\Delta S_{B,0}}{\Delta S_{B,нм}} \frac{\Delta S_{HCl,0}}{\Delta S_{HCl,нм}} \frac{\Delta S_{MgSO_4,0}}{\Delta S_{MgSO_4,нм}} \frac{\Delta S_{NaCl,0}}{\Delta S_{NaCl,нм}} \frac{\Delta S_{K,0}}{\Delta S_{K,нм}} - 1} \right),$$

где индекс «нм» обозначает «наномодифицированный», а «0» – базовый состав.

Результаты расчета  $\chi$  по коэффициенту стойкости  $k$  и  $\Delta S$  представлены в таблице 5.6.

Данные таблицы 5.6 и их сопоставление с результатами моделирования, представленными в таблице 5.1, демонстрируют, что наномодифицирование дисперсных фаз серных вяжущих веществ позволяет повысить их качество на величины, сопоставимые с теоретическими данными. При этом целесообразно указать, что использование в качестве частных критериев показателей, интегрально характеризующих состояние материала (коэффициент химической стойкости), не целесообразно.

Таблица 5.6 – Значение  $\chi$ , %

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

Кроме того, можно заключить, что серные вяжущие вещества являются химически стойкими веществами. Наномодифицирование дисперсной фазы приводит к повышению показателя обобщенного критерия качества в предсказанном теоретически диапазоне. Наиболее значимые результаты достигнуты при наномодифицировании серных вяжущих веществ на основе талька.

### 5.3. Теплопроводность

Высокая теплопроводность и большая удельная теплоёмкость материала в сочетании с малым тепловым расширением, малой усадкой и большой прочностью на разрыв обеспечивают уменьшение температурных напряжений, приводящих к образованию трещин. Поэтому для изготовления композитных материалов подбирают дисперсные фазы, обладающие высокой теплопроводностью. Кроме того, они влияют на условия кристаллизации серы, ее структуру и свойства [11]. Эффективность воздействия наполнителя на структурообразование серных композиционных материалов можно существенно повысить предварительной обработкой (см. главу 4).

Очевидно, что при использовании более теплопроводных наполнителей по сравнению с серой [196] повышение степени наполнения приводит к закономерному пропорциональному увеличению коэффициента теплопроводности серного композита (рисунок 5.14). Зависимость  $\lambda = f(v_f)$  достаточно описать функцией вида

$$\lambda = kv_f + b,$$

где  $v_f$  – объемная степень наполнения;  $k$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в таблице 5.6.

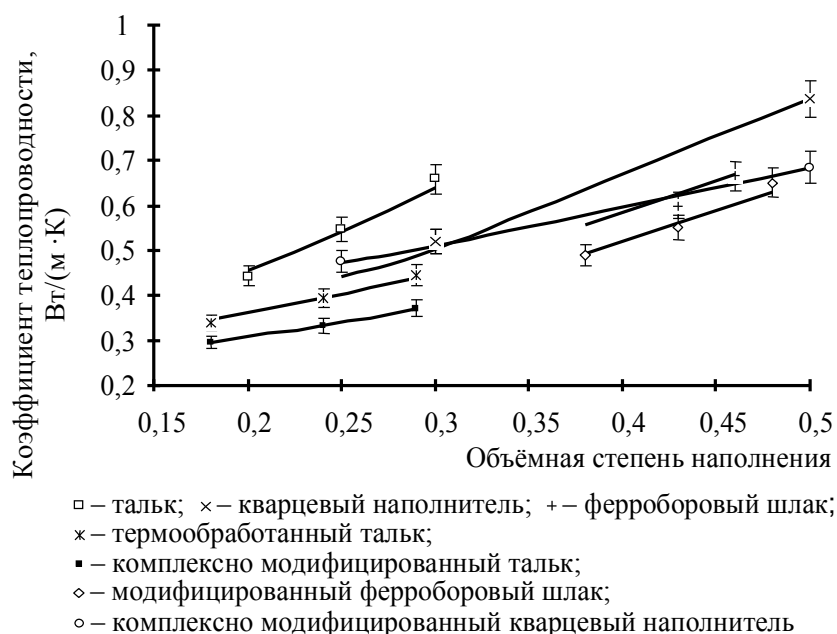


Рисунок 5.14 – Зависимость коэффициента теплопроводности серных вяжущих от степени наполнения

Подчиняются также классическим представлениям зависимости коэффициента теплопроводности серных композитов от их средней плотности и

общей пористости (рисунок 5.15). В исследуемом диапазоне зависимости линейны; при увеличении диапазона изменения значений аргумента целесообразно ожидать появления нелинейных эффектов.

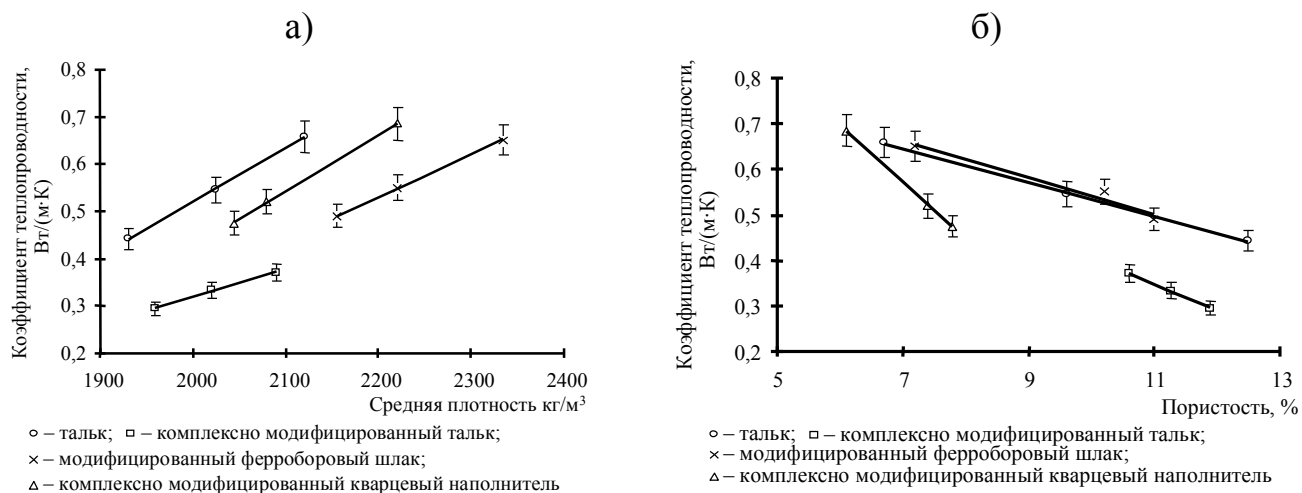


Рисунок 5.15 – Зависимость коэффициента теплопроводности от средней плотности (а) и пористости (б) серных вяжущих

Таблица 5.6 – Значения эмпирических коэффициентов  $\lambda = f(v_f)$

Наименование наполнителя	Значения коэффициентов	
	$k$	$b$
Тальк	1,824	0,090
Термообработанный тальк	0,854	0,191
Комплексно модифицированный тальк	0,699	0,168
Кварцевый наполнитель*	1,608	0,031
Комплексно модифицированный кварцевый наполнитель*	0,836	0,267
Ферроборовый шлак	1,396	0,028
Модифицированный ферроборовый шлак	1,610	0,132

Примечание. \* – контрольный состав.

Существенное влияние оказывает способ обработки наполнителя: термическая обработка наполнителя (в частности талька) при  $T > 700$  °С приводит к его деструкции и способствует увеличению содержания полимерной фазы в серном композите (см. раздел 4.1). Также увеличивает содержание менее теплопроводной полимерной фазы модифицирование поверхности наполнителя полимерными веществами. Указанное влияет на интенсивность изменения коэффициента теплопроводности композита от степени наполнения, величину

которой можно оценить по величине эмпирического коэффициента  $k$  зависимости

$$\lambda = f(v_f).$$

Необходимо отметить, что коэффициент теплопроводности серы зависит от времени с момента изготовления образцов и наличия модифицирующих добавок (таблица 5.8): вследствие аллотропных переходов коэффициент теплопроводности серы увеличивается (на 24 %), а введение добавок – снижает его величину (на 30 %).

Таблица 5.8 – 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.

При создании новых композитных материалов важно на стадии проектирования составов определить влияние вида и количества наполнителя на величину коэффициента теплопроводности материала. В настоящее время разработано несколько методов для вычисления теплопроводности композиционных материалов. Так, например, расчет теплопроводности бинарных строительных материалов  $\lambda_{\sigma}$  с неупорядоченным распределением компонентов предлагается проводить по формулам:

(по В.С. Грызлову)

$$\lambda_{\sigma} = \lambda_f \cdot v_f^2 + \lambda_m \cdot (1 - v_f)^2 + \frac{4 \cdot \lambda_f \cdot \lambda_m}{\lambda_f + \lambda_m} \cdot v_f \cdot (1 - v_f); \quad (5.6)$$

(по В.Г. Довжику)

$$\lambda_{\sigma} = \lambda_f \cdot \left[ \frac{2\lambda_f + \lambda_m - 2 \cdot (1 - v_f) \cdot (\lambda_f - \lambda_m)}{2 \cdot \lambda_f + \lambda_m + (1 - v_f) \cdot (\lambda_f - \lambda_m)} \right]; \quad (5.7)$$

(по К. Лихтенеккеру)

$$\lg \lambda_{\sigma} = v_f \cdot \lg \lambda_f + (1 - v_f) \cdot \lg \lambda_m; \quad (5.8)$$

(по А. Миснару)

$$\lambda_{\sigma} = \lambda_f \cdot \left[ 1 + (1 - v_f) \cdot \frac{1 - \beta}{1 - (1 - \beta) \sqrt[3]{(1 - v_f)}} \right]; \quad (5.9)$$

(по В.И. Одолевскому)

$$\lambda_{\text{б}} = \lambda_f \cdot \left[ 1 - \frac{1 - v_f}{\frac{\beta}{\beta - 1} - \frac{v_f}{3}} \right], \quad (5.10)$$

где  $\lambda_f$  – коэффициент теплопроводности заполнителя;  $\lambda_m$  – коэффициент теплопроводности вяжущего;  $\beta$  – соотношение коэффициентов теплопроводности заполнителя и вяжущего;  $v_f$  – объёмное содержание заполнителя.

В таблице 5.9 представлены результаты расчёта коэффициента теплопроводности радиационно-защитных серных композитов на исследуемых наполнителях.

Сопоставление расчётных значений (таблица 5.9) и экспериментальных данных (рисунок 5.14) показывает, что изменение коэффициента теплопроводности для серных композитов на исследованных наполнителях от степени наполнения материала наиболее адекватно описывается зависимостью, предложенной К. Лихтенеккером.

Таким образом, предлагаемые наномодифицированные серные вяжущие вещества обладают достаточно высокой теплопроводностью, что предопределяет возможность создания эффективных серных бетонов. Кроме того, зависимость (5.8) может быть использована при ориентировочном определении коэффициента теплопроводности композитов на стадии проектирования состава.

Таблица 5.9 – Расчётные значения коэффициента теплопроводности серных композитов на различных наполнителях

Наполнитель	Расчётная зависимость	Объёмная степень наполнения					
		0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
1	2	3	4	5	6	7	8
Тальк	(5.6)	0,337	0,434	0,562	0,908	1,375	1,963
	(5.7)	0,688	0,926	1,173	1,694	2,253	2,855
	(5.8)	0,326	0,386	0,456	0,639	0,894	1,251
	(5.9)	0,680	0,910	1,145	1,628	2,135	2,670
	(5.10)	0,688	0,926	1,173	1,694	2,253	2,855
Термообработанный тальк	(5.6)	0,285	0,322	0,366	0,477	0,618	0,788
	(5.7)	0,367	0,437	0,509	0,661	0,823	0,996
	(5.8)	0,290	0,324	0,361	0,449	0,559	0,696

Продолжение таблицы 5.9

1	2	3	4	5	6	7	8
	(5.9)	0,365	0,433	0,502	0,644	0,793	0,949
	(5.10)	0,367	0,437	0,509	0,661	0,823	0,996
Комплексно модифицированный тальк	(5.6)	0,245	0,275	0,310	0,399	0,509	0,643
	(5.7)	0,308	0,363	0,420	0,539	0,666	0,802
	(5.8)	0,249	0,277	0,307	0,379	0,468	0,577
	(5.9)	0,306	0,359	0,414	0,526	0,643	0,766
	(5.10)	0,308	0,363	0,420	0,539	0,666	0,802
Кварцевый наполнитель	(5.6)	0,297	0,346	0,408	0,567	0,773	1,027
	(5.7)	0,431	0,535	0,643	0,869	1,110	1,369
	(5.8)	0,301	0,342	0,389	0,502	0,648	0,837
	(5.9)	0,429	0,529	0,631	0,842	1,062	1,295
	(5.10)	0,431	0,535	0,643	0,869	1,110	1,369
Комплексно модифицированный кварцевый наполнитель	(5.6)	0,378	0,407	0,439	0,513	0,601	0,702
	(5.7)	0,413	0,455	0,500	0,591	0,688	0,791
	(5.8)	0,382	0,410	0,441	0,510	0,590	0,682
	(5.9)	0,412	0,453	0,496	0,583	0,674	0,769
	(5.10)	0,413	0,455	0,500	0,591	0,688	0,791

#### 5.4. Сопротивление удару и истираемость

В процессе эксплуатации защитное покрытие может испытывать не только воздействие агрессивной среды, но и различные механические воздействия, в том числе и ударные нагрузки, которые могут привести к нарушению целостности покрытия. Поэтому в данной работе было исследовано сопротивление ударным нагрузкам серных вяжущих веществ.

Для испытаний были изготовлены образцы серных композитов с размерами 30×30×30 мм. Тальк- и кварцсодержащие серные образцы изготавливались на наполнителе:

- 1) необработанным;
- 2) термообработанным при 850 °С (физический способ);
- 3) термообработанным при 850 °С и модифицированным прекурсором состава: каучук : керосин = 1 : 3.

Шлаксодержащие серные образцы изготавливались на термически необработанным и модифицированным прекурсором наполнителе.



Соппротивление ударным нагрузкам определяли на копровой установке Педжа (глава 2). Результаты исследований приведены на рисунках 5.16...5.18 и таблице 5.10.

Анализ экспериментальных данных показывает, что комплексный способ модифицирования (термообработка наполнителя и модифицирование прекурсором) приводит к повышению сопротивления ударным нагрузкам серных вяжущих, что можно объяснить снижением внутренних напряжений и повышением количества полимерной серы (см. главу 4) и образованием связей «каучук – сера». Так, например, ударная прочность образцов серных вяжущих, изготовленных на необработанном тальке при степени наполнения 0,24...0,25, составляет 0,011 Дж/см<sup>3</sup> (11 кДж/м<sup>3</sup>), на термообработанном без модифицирования прекурсором и с модифицированием прекурсором – соответственно 0,015 и 0,02 Дж/см<sup>3</sup> (15 и 20 кДж/м<sup>3</sup>).

Таблица 5.10 – Зависимость ударной вязкости серных вяжущих от способа обработки наполнителя

Состав композита	Способ обработки наполнителя	Степень наполнения	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Ударная вязкость, Дж/см <sup>3</sup>
Сера	–	–	1840	0
Сера + прекурсор	–	–	1840	0
Сера + тальк	Без обработки	0,25	2025	0,011
	Термообработка	0,25	2160	0,015
	Комплексное модифицирование	0,25	2020	0,020
Сера + кварцевый песок	Без обработки	0,5	2270	0,021
	Комплексное модифицирование	0,5	2220	0,045
Сера + ферроборовый шлак	Без обработки	0,46	2330	0,022
	Комплексное модифицирование	0,48	2335	0,044

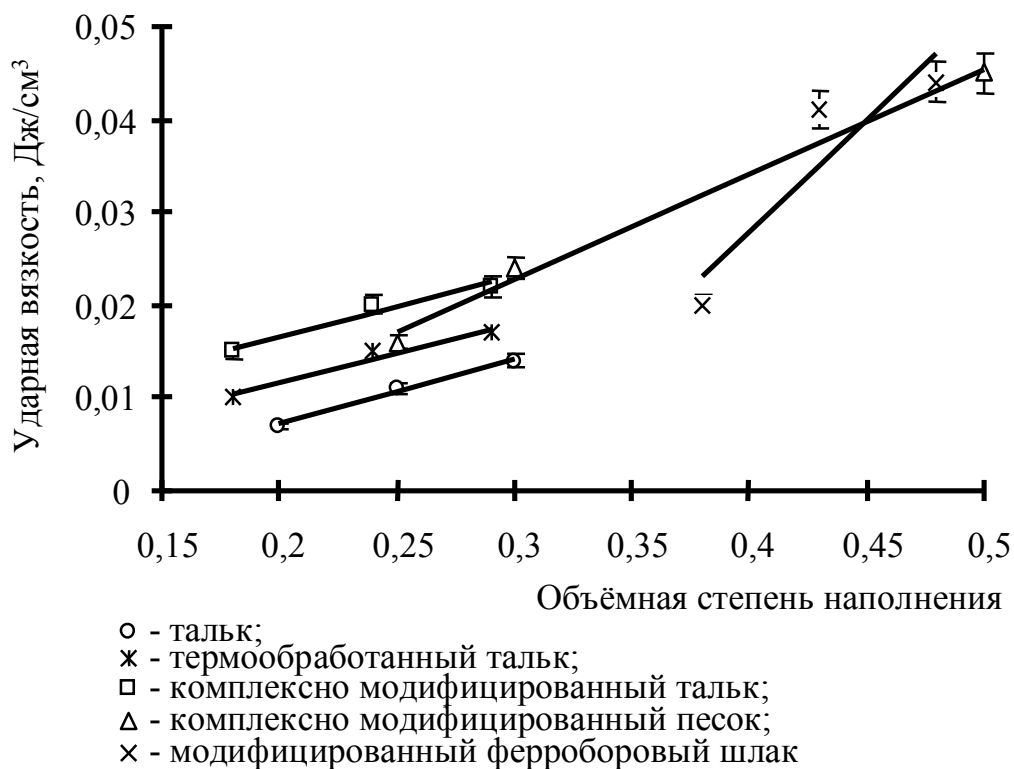


Рисунок 5.16 – Зависимость ударной вязкости от степени наполнения серных вяжущих

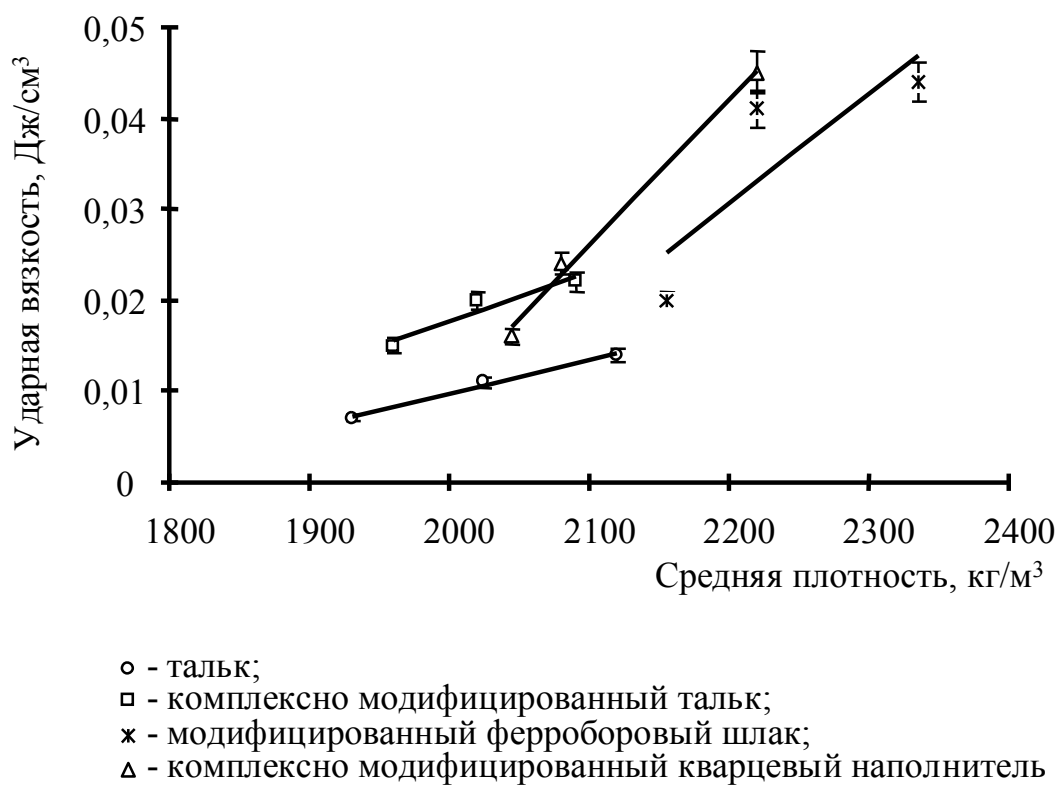
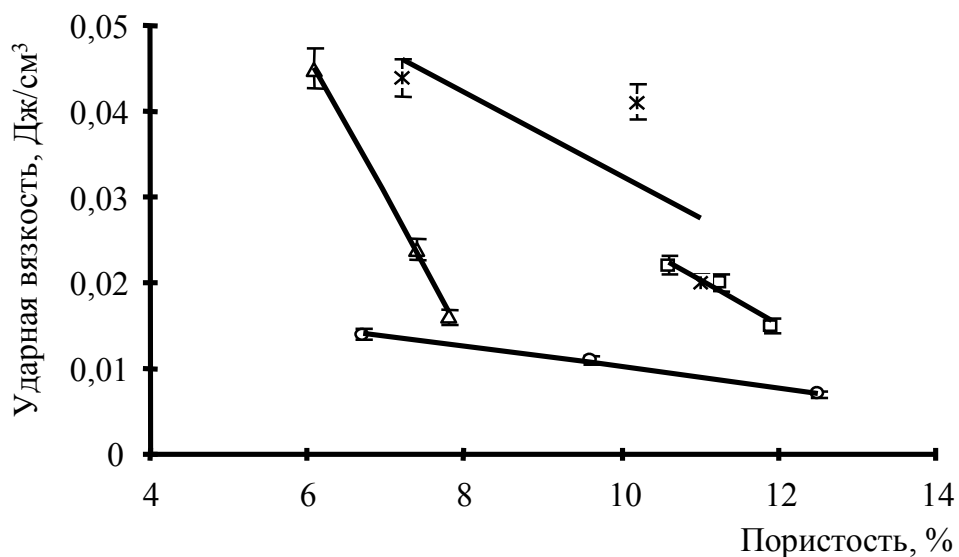


Рисунок 5.17 – Зависимость ударной вязкости от средней плотности серных вяжущих



- - тальк;
- - комплексно модифицированный тальк
- ж - модифицированный ферроборовый шлак;
- Δ - комплексно модифицированный кварцевый наполнитель

Рисунок 5.18 – Зависимость ударной вязкости от пористости серных вяжущих

Повышение степени наполнения и плотности также приводит к росту ударной прочности образцов серных вяжущих, что можно объяснить снижением в них количества серы. Например, при повышении степени наполнения кварцосодержащих серных вяжущих с  $v_f = 0,25$  до  $v_f = 0,5$  ударная прочность увеличивается в 2,8 раз, в случае шлакосодержащих серных вяжущих ударная прочность возрастает в 2,2 раза при изменении степени наполнения от  $v_f = 0,38$  до  $v_f = 0,48$ .

Снижение ударной прочности у композитов, изготовленных на наполнителе с более высокой удельной поверхностью (например, тальке), объясняется меньшей степенью наполнения таких композитов (рисунок 5.16).

Зависимости ударной вязкости от объёмной степени наполнения  $v_f$ , средней плотности  $\rho_{см}$  и общей пористости  $\Pi_{см}$  серных вяжущих можно представить в виде:

$$A_{st} = kx + b,$$

где  $x$  – степень наполнения, средняя плотность или общая пористость;  $k$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в таблице 5.11.

Для испытаний на истираемость были изготовлены образцы размером 30×30×30 мм. Удельная поверхность кварцевого наполнителя варьировалась в диапазоне 180...420 м<sup>2</sup>/кг, объёмная доля – 0,3...0,4. Истираемость определяли на

круге истирания по стандартной методике (600 метров пути). Результаты испытаний представлены в таблице 5.12.

Результаты исследования показали, что с повышением степени наполнения истираемость несколько снижается независимо от вида наполнителя. Так, например, при степени наполнения  $v_f = 0,2$  истираемость серных композитов на необработанном тальке составляет  $0,5 \text{ г/см}^2$ , а при степени наполнения  $v_f = 0,3$ , соответственно,  $0,46 \text{ г/см}^2$ . Термообработка и модифицирование наполнителя приводит к снижению истираемости. Комплексное модифицирование значительно снижает истираемость. Так, например при степени наполнения  $v_f = 0,2$  истираемость серных композитов на комплексно модифицированном наполнителе составляет  $0,13 \text{ г/см}^2$ , а при степени наполнения  $v_f = 0,3$ , соответственно,  $0,10 \text{ г/см}^2$ . Такая же закономерность наблюдается и для серных композитов на ферроборовом шлаке и кварцевом наполнителе. На необработанном кварцевом наполнителе при степени наполнения  $v_f = 0,25$  истираемость составляет  $0,18 \text{ г/см}^2$ , а на комплексно модифицированном –  $0,10 \text{ г/см}^2$ .

Таблица 5.11 – Значения эмпирических коэффициентов  $A_{st} = f(v_f)$ ,  $A_{st} = f(\rho_{cm})$  и  $A_{st} = f(\Pi_{cm})$

Наименование наполнителя и способа модифицирования	Значения коэффициентов					
	$A_{st} = f(v_f)$		$A_{st} = f(\rho_{cm})$		$A_{st} = f(\Pi_{cm})$	
	$k$	$b$	$k$	$b$	$k$	$b$
Тальк	0,07	-0,0068	-0,0012	0,0223	$4 \cdot 10^{-5}$	-0,0639
Термообработанный тальк	0,0643	-0,0012	–	–	–	–
Комплексно модифицированный тальк	0,0643	0,0038	-0,0054	0,0795	$5 \cdot 10^{-5}$	-0,0885
Комплексно модифицированный кварцевый наполнитель	0,1129	-0,0112	-0,0168	0,1479	0,0002	-0,3127
Модифицированный ферроборовый шлак	0,24	-0,0682	-0,0049	0,0810	0,0001	-0,2356

Таблица 5.12 – Истираемость образцов серных композитов, г/см<sup>2</sup>

Наполнитель	Объемная степень наполнения						
	0,2	0,25	0,3	0,38	0,43	0,48	0,5
Тальк	0,50	0,48	0,46	–	–	–	–
Тальк термообработанный	–	0,22	–	–	–	–	–
Тальк модифицированный	–	0,27	–	–	–	–	–
Тальк комплексно модифицированный	0,13	0,12	0,10	–	–	–	–
Кварцевый наполнитель	–	0,18	0,17	–	–	–	0,15
Кварцевый комплексно модифицированный наполнитель	–	0,10	0,09	–	–	–	0,03
Ферроборовый шлак	–	–	–	–	–	0,26	–
Ферроборовый модифицированный шлак	–	–	–	0,19	0,16	0,14	–

Таким образом, исследование сопротивление ударным нагрузкам и истиранию серных вяжущих веществ показывает, что наномодифицирование дисперсных фаз позволяет повысить стойкость материала к указанным эксплуатационным факторам. Так, сопротивление удару для серных вяжущих на исследованных наполнителях (тальк, кварцевый наполнитель, ферроборовый шлак) увеличилось в 1,5...1,8 раза, а истираемость снизилась – в 1,9...4,6 раза.

### **5.5. Многокритериальная оптимизация состава наномодифицированных серных вяжущих веществ**

При оптимизации состава композитного строительного материала часто используются методы эвристического анализа, то есть метода, основанного на опыте исследователя, его предчувствии оптимального результата. Такой подход, безусловно, необходимый при принятии решения или построения эффективной модели, имеет недостатки при анализе сложной информации. Решением задач выбора оптимального варианта (в терминах материаловедения – оптимального состава материала и режима его изготовления) занимается системный анализ – научная дисциплина, занимающаяся проблемами принятия решений в условиях, когда выбор требует анализа сложной информации различной природы [216]. Эта дисциплина эффективна только при использовании ПЭВМ и формализации исходной информации. В работах [77, 194] предложено качество материала

оценивать обобщенным критерием качества, который представляет собой линейную свертку:

$$F_k = \sum_{i=1}^m \alpha_i \sqrt[n_i]{\prod_{j=1}^{n_i} k_j},$$

где  $\alpha_i$  – коэффициенты весомости ( $\sum_{i=1}^m \alpha_i = 1$ );  $\sqrt[n_i]{\prod_{j=1}^{n_i} k_j}$  – группа частных критериев,

объединенных в соответствие с принятой классификацией (например, физико-механические, теплофизические свойства и т.д.);  $k_j = I_j/I_{j,c}$  – частный критерий;  $I$ ,  $I_c$  – показатель свойства; индексом «с» обозначен контрольное значение свойства.

При этом формализация исходной информации осуществляется посредством вычисления частных критериев качества каждого свойства; за контрольные значения принимаются величины свойства для традиционных или сравниваемых материалов. Коэффициенты весомости отражают значимость группы свойств для заказчика.

Оптимальным является состав, для которого выполняется условие:

$$F_k \rightarrow \max.$$

При анализе исходной информации, содержащей сведения о режиме и рецептуре материала, по указанному условию можно установить оптимальные состав и режим изготовления материала.

В данной работе использован указанный подход. Для этого выделены три группы свойств:

- технологические свойства  $K_\tau$ ;
- физико-механические свойства  $K_{fm}$ ;
- эксплуатационные свойства  $K_{es}$ .

С учетом указанного обобщенный критерий качества серных вяжущих имеет вид:

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

где  $K_\tau = k_\tau$ ;  $K_{fm} = k_\rho k_{R_{сж}} k_{R_{низ}} k_\Pi$ ;  $K_{es} = k_W k_\lambda k_{A_p} k_{I_k} k_B k_k k_{HCl} k_{NaCl} k_{MgSO_4}$ ;  $k_i$  – частные критерии, правила расчета которых приведены в таблице 5.13;  $n = 4$ ;  $m = 9$ .

Таблица 5.13 – Частные критерии обобщенного критерия качества серных вяжущих веществ

Наименование группы	Частный критерий	Примечание
1	2	3
Технологические свойства $K_\tau$	$k_\tau = \frac{\tau_{\max}}{\tau_i}$	$\tau_{\max}$ – максимально допустимое значение предельного напряжения сдвига ( $\tau_{\max} = 250$ кПа); $\tau_i$ – предельное напряжение сдвига анализируемого состава
Физико-механические свойства $K_{fm}$	$k_\rho = \frac{\rho_{m,i}}{\rho_{\max}}$	$\rho_{m,i}$ – средняя плотность анализируемого состава; $\rho_{\max}$ – максимальная средняя плотность (принято $\rho_{\max} = 2500$ кг/м <sup>3</sup> )
	$k_{R_{сж}} = \frac{R_{сж,i}}{R_{сж,\max}}$	$R_{сж,i}$ – предел прочности при сжатии анализируемого состава; $R_{сж,\max}$ – максимальный предел прочности при сжатии (принято $R_{сж,\max} = 60$ МПа)
	$k_{R_{изг}} = \frac{R_{изг,i}}{R_{изг,\max}}$	$R_{изг,i}$ – предел прочности при изгибе анализируемого состава; $R_{изг,\max}$ – максимальный предел прочности при изгибе (принято $R_{изг,\max} = 25$ МПа)
	$k_\Pi = \frac{\Pi_{\max}}{\Pi_i}$	$\Pi_{\max}$ – максимально допустимое значение пористости ( $\Pi_{\max} = 10$ %); $\Pi_i$ – пористость анализируемого состава
	$k_W = \frac{W_{\max}}{W_i}$	$W_{\max}$ – максимально допустимое значение водопоглощения ( $W_{\max} = 0,5$ %); $W_i$ – водопоглощение анализируемого состава
	$k_\lambda = \frac{\lambda_i}{\lambda_{\max}}$	$\lambda_i$ – коэффициент теплопроводности анализируемого состава; $\lambda_{\max}$ – максимальный коэффициент теплопроводности (принято $\lambda_{\max} = 0,35$ Вт/м·К)
	$k_{A_p} = \frac{A_{p,i}}{A_{p,\max}}$	$A_{p,i}$ – ударная прочность анализируемого состава; $A_{p,\max}$ – максимальная ударная прочность (принято $A_{p,\max} = 0,05$ Дж/см <sup>3</sup> )

Продолжение таблицы 5.13

1	2	3
	$k_{\text{И}} = \frac{I_{\text{max}}}{I_i}$	$I_{\text{max}}$ – максимально допустимое значение истираемости ( $I_{\text{max}} = 1,0 \%$ ); $I_i$ – истираемость анализируемого состава
	$k_{\text{В}} = \frac{k_{\text{В},i}}{k_{\text{В},\text{max}}}$	$k_{\text{В},i}$ – коэффициент водостойкости анализируемого состава; $k_{\text{В},\text{max}}$ – максимальный коэффициент водостойкости (принято $k_{\text{В},\text{max}} = 1,0$ )
	$k_{\text{К}} = \frac{k_{\text{К},i}}{k_{\text{К},\text{max}}}$	$k_{\text{К},i}$ – коэффициент стойкости в керосине анализируемого состава; $k_{\text{К},\text{max}}$ – максимальный коэффициент стойкости в керосине (принято $k_{\text{К},\text{max}} = 1,0$ )
	$k_{\text{HCl}} = \frac{k_{\text{HCl},i}}{k_{\text{HCl},\text{max}}}$	$k_{\text{HCl},i}$ – коэффициент стойкости в растворе соляной кислоты анализируемого состава; $k_{\text{HCl},\text{max}}$ – максимальный коэффициент стойкости в растворе соляной кислоты (принято $k_{\text{HCl},\text{max}} = 1,0$ )
	$k_{\text{NaCl}} = \frac{k_{\text{NaCl},i}}{k_{\text{NaCl},\text{max}}}$	$k_{\text{NaCl},i}$ – коэффициент стойкости в растворе хлорида натрия анализируемого состава; $k_{\text{NaCl},\text{max}}$ – максимальный коэффициент стойкости в растворе хлорида натрия (принято $k_{\text{NaCl},\text{max}} = 1,0$ )
	$k_{\text{MgSO}_4} = \frac{k_{\text{MgSO}_4,i}}{k_{\text{MgSO}_4,\text{max}}}$	$k_{\text{MgSO}_4,i}$ – коэффициент стойкости в растворе сульфата магния анализируемого состава; $k_{\text{MgSO}_4,\text{max}}$ – максимальный коэффициент стойкости в растворе сульфата магния (принято $k_{\text{MgSO}_4,\text{max}} = 1,0$ )

Очевидно, что для вычисления обобщенного критерия качества серных вяжущих необходим полный массив данных по всем свойствам в зависимости от управляющих рецептурных факторов. Результаты проведенных исследований по



определению физико-технических и эксплуатационных свойств серных вяжущих веществ, составы которых приведены в таблице 5.3, представлены в таблице 5.14. Дополнительно представлены данные по составам наномодифицированных серных вяжущих, содержащих:

- для вяжущих на основе модифицированного талька – 5,5 и 8,0 % от массы серы (содержание керосина 3,0 % от массы серы);
- для вяжущих на основе модифицированной глины Лягушевского месторождения – 4,5 и 7,0 % от массы серы (содержание керосина 2,0 % от массы серы);
- для вяжущих на основе модифицированного ферроборового шлака – 3,5 и 6,0 % от массы серы (содержание керосина 1,0 % от массы серы).

Результаты расчета частных критериев, групп критериев и обобщенного критерия качества наномодифицированных серных вяжущих приведены в таблице 5.15. В расчетах с учетом сформулированных повышенных требований к показателям эксплуатационных свойств серных вяжущих выбраны следующие значения коэффициентов весомости:  $\alpha_1 = 0,1$ ;  $\alpha_2 = 0,35$ ;  $\alpha_3 = 0,55$ . Кроме того, применен прием приведения значения частного критерия к  $k_i = 1$  при превышении величины анализируемого свойства требуемого (контрольного) значения:

$$I_i \geq I_c.$$

Анализ расчетных данных (таблица 5.15) 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). Это указывает на реализацию предложенной гипотезы об увеличении числа активных центров адсорбции прекурсора на поверхности наполнителя, формировании вяжущего вещества с пониженным внутренним напряженным состоянием и аморфно-кристаллической структуры серы, обладающей повышенными показателями физико-технических и эксплуатационных свойств.

Таблица 5.14 – Физико-технические и эксплуатационные свойства серных вяжущих веществ

Состав	Предельное напряжение сдвига, Па	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Водостойкость	Стойкость в соляной кислоте	Стойкость в хлориде натрия	Стойкость в сульфате магния	Стойкость в керосине	Коэффициент теплопроводности, Вт/(мК)	Истираемость, г/см <sup>2</sup>	Ударная вязкость, Дж/см <sup>3</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	79,12	1920	12,96	26,56	10,00	3,00	0,70	0,79	0,75	0,76	0,81	0,34	0,40	0,01
2	296,18	2000	10,71	30,21	14,90	2,55	0,88	0,77	0,81	0,78	0,88	0,39	0,22	0,02
3	580,00	2050	9,85	36,88	9,80	2,00	0,84	0,73	0,86	0,77	0,63	0,45	0,21	0,02
4	42,77	1984	11,59	26,00	8,70	1,80	0,87	0,96	0,93	0,97	0,97	0,32	0,39	0,01
5	65,69	2010	11,57	28,60	9,40	1,02	0,86	0,89	0,90	0,85	0,83	0,38	0,21	0,02
6	100,88	2000	13,12	25,00	6,00	1,00	0,97	0,96	0,78	0,90	0,94	0,42	0,20	0,02
7	190,62	2190	7,00	30,60	13,58	1,50	0,76	0,68	0,76	0,70	0,70	0,56	0,40	0,01
8	220,23	2250	6,00	39,29	14,60	1,30	0,93	0,98	0,97	0,88	0,95	0,60	0,21	0,02
9	260,00	2240	8,00	34,11	14,97	1,15	0,87	0,90	0,95	0,94	0,82	0,67	0,26	0,02

Продолжение таблицы 5.14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1М (1,0%)*	158,24	1939	12,09	30,00	12,10	1,80	0,80	1,00	0,75	0,94	0,88	0,30	0,13	0,02
1М (2,5%)	205,71	1920	12,96	31,20	11,90	0,25	0,81	1,00	0,78	0,95	0,92	0,29	0,13	0,02
1М (5,0%)	267,43	1901	13,82	30,90	10,80	0,10	0,85	1,00	0,81	0,96	0,94	0,26	0,13	0,02
2М (1,0%)	592,36	2020	9,82	42,44	16,04	1,25	1,00	0,83	0,76	0,68	0,87	0,33	0,12	0,02
2М (2,5%)	770,07	2000	12,05	43,50	15,10	0,18	1,00	0,92	0,78	0,80	0,93	0,32	0,12	0,02
2М (5,0%)	1001,09	1980	12,92	42,90	14,90	0,33	1,00	0,94	0,80	0,90	0,95	0,31	0,12	0,02
3М (1,0%)	1160,00	2004	11,88	44,00	10,50	0,90	0,88	0,91	0,81	0,84	0,87	0,37	0,10	0,02
3М (2,5%)	1508,00	1984	12,75	45,10	9,80	0,15	0,92	0,93	0,85	0,85	0,88	0,36	0,10	0,02
3М (5,0%)	1960,40	1964	13,62	44,70	8,90	0,10	0,94	0,95	0,87	0,86	0,90	0,35	0,10	0,02
4М (1,0%)	85,54	1870	10,45	36,96	9,57	0,77	0,96	0,93	0,93	0,89	0,92	0,30	0,13	0,02
4М (2,5%)	111,20	1814	13,45	34,17	13,53	0,44	0,96	0,93	0,93	0,89	0,92	0,30	0,13	0,02
4М (5,0%)	144,56	1746	17,04	36,52	13,57	0,22	0,96	0,93	0,93	0,89	0,92	0,27	0,13	0,02
5М (1,0%)	101,59	2057	9,50	42,50	11,00	0,70	0,90	0,87	0,75	0,89	0,91	0,34	0,12	0,02
5М (2,5%)	183,44	1995	12,23	39,30	15,56	0,40	0,90	0,87	0,75	0,89	0,91	0,33	0,12	0,02
5М (5,0%)	172,49	1921	15,49	42,00	15,60	0,20	0,90	0,87	0,75	0,89	0,91	0,32	0,12	0,02
6М (1,0%)	201,76	2119	9,22	44,63	11,55	0,68	0,90	0,88	0,90	0,87	0,90	0,38	0,10	0,02
6М (2,5%)	262,29	2055	11,87	41,27	16,34	0,39	0,90	0,88	0,90	0,87	0,90	0,37	0,10	0,02
6М (5,0%)	340,97	1979	15,04	44,10	16,38	0,19	0,90	0,88	0,90	0,87	0,90	0,36	0,10	0,02
7М (1,0%)	381,24	2059	5,91	28,70	13,48	0,84	0,94	0,94	0,96	0,94	0,90	0,49	0,19	0,02
7М (2,5%)	495,61	2025	7,61	24,41	13,14	0,63	0,95	0,95	0,97	0,94	0,90	0,48	0,19	0,02

Окончание таблицы 5.14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
7М (5,0%)	644,30	2014	8,21	24,26	11,30	0,53	0,96	0,98	0,99	0,98	0,93	0,47	0,19	0,02
8М (1,0%)	440,46	2265	5,37	33,00	15,50	0,80	0,97	0,90	0,94	0,97	0,90	0,55	0,16	0,04
8М (2,5%)	572,60	2228	6,92	28,07	15,11	0,60	0,97	0,91	0,94	0,97	0,90	0,54	0,16	0,04
8М (5,0%)	744,38	2215	7,46	27,90	13,00	0,50	0,97	0,92	0,94	0,97	0,90	0,52	0,16	0,04
9М (1,0%)	520,00	2378	5,12	36,30	17,05	0,73	0,85	0,93	0,94	0,85	0,92	0,65	0,14	0,04
9М (2,5%)	676,00	2339	6,59	30,88	16,62	0,55	0,85	0,93	0,94	0,85	0,92	0,64	0,14	0,04
9М (5,0%)	878,80	2326	7,11	30,69	14,30	0,45	0,85	0,93	0,94	0,85	0,92	0,63	0,14	0,04

Примечания: указана концентрация каучука от массы серы; данные по водопоглощению и химической стойкости в различных средах приведены через 180 суток экспозиции.

Таблица 5.15 – Значения частных и обобщенного критерия качества серных вяжущих веществ

Составы	Частные критерии														$F_k$	$\Delta F_k, \%$
	$k_\tau$	$k_\rho$	$k_{R_{сж}}$	$k_{R_{изг}}$	$k_{II}$	$k_W$	$k_\lambda$	$k_{A_p}$	$k_{II}$	$k_B$	$k_K$	$k_{HCl}$	$k_{NaCl}$	$k_{MgSO_4}$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	1,00	0,77	0,44	0,40	0,77	0,17	0,97	0,20	0,38	0,70	0,79	0,75	0,76	0,81	0,59	–
2	0,84	0,80	0,50	0,60	0,93	0,20	1,00	0,30	0,68	0,88	0,77	0,81	0,78	0,88	0,67	–
3	0,43	0,82	0,61	0,39	1,00	0,25	1,00	0,34	0,71	0,84	0,73	0,86	0,77	0,63	0,62	–
4	1,00	0,79	0,43	0,35	0,86	0,28	0,93	0,20	0,39	0,87	0,96	0,93	0,97	0,97	0,64	–
5	1,00	0,80	0,48	0,38	0,86	0,49	1,00	0,31	0,70	0,86	0,89	0,90	0,85	0,83	0,70	–
6	1,00	0,80	0,42	0,24	0,76	0,50	1,00	0,35	0,74	0,97	0,96	0,78	0,90	0,94	0,69	–

Продолжение таблицы 5.15

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
7	1,00	0,88	0,51	0,54	1,00	0,33	1,00	0,21	0,38	0,76	0,68	0,76	0,70	0,70	0,65	–
8	1,00	0,90	0,65	0,58	1,00	0,38	1,00	0,32	0,71	0,93	0,98	0,97	0,88	0,95	0,77	–
9	0,96	0,90	0,57	0,60	1,00	0,43	1,00	0,35	0,58	0,87	0,90	0,95	0,94	0,82	0,75	–
1М (1,0%)*	1,00	0,78	0,50	0,48	0,83	0,28	0,84	0,30	1,00	0,80	1,00	0,75	0,94	0,88	0,70	18,65
1М (2,5%)	1,00	0,77	0,52	0,48	0,77	1,00	0,83	0,30	1,00	0,81	1,00	0,78	0,95	0,92	0,76	28,71
1М (5,0%)	0,93	0,76	0,52	0,43	0,72	1,00	0,74	0,30	1,00	0,85	1,00	0,81	0,96	0,94	0,74	26,05
2М (1,0%)	0,42	0,81	0,71	0,64	1,00	0,40	0,95	0,40	1,00	1,00	0,83	0,76	0,68	0,87	0,71	6,59
2М (2,5%)	0,32	0,80	0,73	0,60	0,83	1,00	0,91	0,40	1,00	1,00	0,92	0,78	0,80	0,93	0,75	11,60
2М (5,0%)	0,25	0,79	0,72	0,60	0,77	1,00	0,89	0,40	1,00	1,00	0,94	0,80	0,90	0,95	0,74	10,65
3М (1,0%)	0,22	0,80	0,73	0,42	0,84	0,56	1,00	0,44	1,00	0,88	0,91	0,81	0,84	0,87	0,69	10,93
3М (2,5%)	0,17	0,79	0,75	0,39	0,78	1,00	1,00	0,44	1,00	0,92	0,93	0,85	0,85	0,88	0,71	14,79
3М (5,0%)	0,13	0,79	0,75	0,36	0,73	1,00	1,00	0,44	1,00	0,94	0,95	0,87	0,86	0,90	0,71	13,40
4М (1,0%)	1,00	0,75	0,62	0,38	0,96	0,65	0,87	0,30	1,00	0,96	0,93	0,93	0,89	0,92	0,76	17,74
4М (2,5%)	1,00	0,73	0,57	0,54	0,74	1,00	0,85	0,30	1,00	0,96	0,93	0,93	0,89	0,92	0,78	20,78
4М (5,0%)	1,00	0,70	0,61	0,54	0,59	1,00	0,77	0,30	1,00	0,96	0,93	0,93	0,89	0,92	0,76	18,19
5М (1,0%)	1,00	0,82	0,71	0,44	1,00	0,71	0,98	0,40	1,00	0,90	0,87	0,75	0,89	0,91	0,79	12,17
5М (2,5%)	1,00	0,80	0,66	0,62	0,82	1,00	0,94	0,40	1,00	0,90	0,87	0,75	0,89	0,91	0,81	14,57
5М (5,0%)	1,00	0,77	0,70	0,62	0,65	1,00	0,91	0,40	1,00	0,90	0,87	0,75	0,89	0,91	0,79	12,56
6М (1,0%)	1,00	0,85	0,74	0,46	1,00	0,74	1,00	0,44	1,00	0,90	0,88	0,90	0,87	0,90	0,81	17,94

Окончание таблицы 5.15

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
6М (2,5%)	0,95	0,82	0,69	0,65	0,84	1,00	1,00	0,44	1,00	0,90	0,88	0,90	0,87	0,90	0,83	20,17
6М (5,0%)	0,73	0,79	0,74	0,66	0,66	1,00	1,00	0,44	1,00	0,90	0,88	0,90	0,87	0,90	0,79	15,08
7М (1,0%)	0,66	0,82	0,48	0,54	1,00	0,60	1,00	0,40	0,79	0,94	0,94	0,96	0,94	0,90	0,74	14,03
7М (2,5%)	0,50	0,81	0,41	0,53	1,00	0,79	1,00	0,40	0,79	0,95	0,95	0,97	0,94	0,90	0,73	12,34
7М (5,0%)	0,39	0,81	0,40	0,45	1,00	0,95	1,00	0,40	0,79	0,96	0,98	0,99	0,98	0,93	0,73	11,70
8М (1,0%)	0,57	0,91	0,55	0,62	1,00	0,63	1,00	0,82	0,94	0,97	0,90	0,94	0,97	0,90	0,81	4,14
8М (2,5%)	0,44	0,89	0,47	0,60	1,00	0,83	1,00	0,82	0,94	0,97	0,91	0,94	0,97	0,90	0,80	2,90
8М (5,0%)	0,34	0,89	0,47	0,52	1,00	1,00	1,00	0,82	0,94	0,97	0,92	0,94	0,97	0,90	0,79	1,74
9М (1,0%)	0,48	0,95	0,61	0,68	1,00	0,69	1,00	0,88	1,00	0,85	0,93	0,94	0,85	0,92	0,81	8,58
9М (2,5%)	0,37	0,94	0,51	0,66	1,00	0,92	1,00	0,88	1,00	0,85	0,93	0,94	0,85	0,92	0,81	7,38
9М (5,0%)	0,28	0,93	0,51	0,57	1,00	1,00	1,00	0,88	1,00	0,85	0,93	0,94	0,85	0,92	0,79	5,51

Оптимальные составы наномодифицированных серных вяжущих приведены в таблице 5.16, а их свойства – таблице 5.17.

Таблица 5.16 – Оптимальные составы наномодифицированных серных вяжущих веществ

Наименование серного вяжущего	Содержание компонентов, % (кг/м <sup>3</sup> )			
	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 (содержание компонентов прекурсора – в % 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 5.17 – Основные свойства наномодифицированных серных вяжущих веществ

Наименование свойства	Наномодифицированное серное вяжущее вещество	
	НМСВ-Тм-2,5/3	НМСВ-Гм-2,5/2
Предельное напряжение сдвига расплава при $T = 155 \pm 5$ °С, Па	206	112
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	1920	1814
Общая пористость, %	12,9	13,5
Предел прочности при сжатии, МПа	31,2	34,2
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 <sub>4</sub>	0,95	0,89
- в керосине	0,92	0,92
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,29	0,30
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	0,13	0,13
Ударная прочность, Дж/см <sup>3</sup>	0,02	0,02

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 –  $95 \pm 2$  нм, а для термообработанной глины Лягушевского месторождения –  $85 \pm 2$  нм.

### Выводы

1) 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 водостойкость технология наномодифицирования оказывает на серные вяжущие вещества, изготовленные на тальке.

2) Исследование зависимости теплопроводности серных вяжущих от вида, технологии модифицирования и степени наполнения показывает, что предлагаемые наномодифицированные серные вяжущие вещества обладают достаточно высокой теплопроводностью, что предопределяет возможность создания эффективных серных бетонов. Кроме того, зависимость, предложенная К. Лихтенеккер, может быть использована при ориентировочном определении коэффициента теплопроводности композитов на стадии проектирования состава.

3) Исследование сопротивления ударным нагрузкам и истиранию серных вяжущих веществ показывает, что наномодифицирование дисперсных фаз позволяет повысить стойкость материала к указанным эксплуатационным факторам. Так, сопротивление удару для серных вяжущих на исследованных наполнителях (тальк, кварцевый наполнитель, ферроборовый шлак) увеличилось в 1,5...1,8 раза, а истираемость снизилась – в 1,9...4,6 раза.

4) 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). Это указывает на реализацию предложенной гипотезы о формировании вяжущего вещества с пониженным внутренним напряженным состоянием и аморфно-кристаллической структуры серы, обладающей повышенными показателями физико-технических и эксплуатационных свойств.

5) Определен оптимальный состав наномодифицированных серных вяжущих на основе модифицированного талька (НМСВ-Тм-2,5/3), кг/м<sup>3</sup>: сера – 1564; модифицированный технический тальк – 391; каучук СКДН-Н – 39; керосин – 47. Основные свойства НМСВ-Тм-2,5/3: Предельное напряжение сдвига расплава при  $T = 155 \pm 5$  °С – 206 Па; средняя плотность – 1920 кг/м<sup>3</sup>; общая пористость – 12,9 %; предел прочности при сжатии – 31,2 МПа; предел прочности при изгибе – 11,9 МПа; водопоглощение – 0,25 %; коэффициент химической стойкости в различных средах – 0,78...1,0; коэффициент теплопроводности – 0,29 Вт/(м·К); истираемость – 0,13 г/см<sup>2</sup>; ударная прочность – 0,02 Дж/см<sup>3</sup>.

6) Определен оптимальный состав наномодифицированных серных вяжущих на основе модифицированной глины Лягушевского месторождения (НМСВ-Гм-2,5/2), кг/м<sup>3</sup>: сера – 1421; модифицированная глина Лягушевского месторождения – 609; каучук СКДН-Н – 36; керосин – 28. Основные свойства НМСВ-Гм-2,5/2: Предельное напряжение сдвига расплава при  $T = 155 \pm 5$  °С – 112 Па; средняя плотность – 1814 кг/м<sup>3</sup>; общая пористость – 13,5 %; предел прочности при сжатии – 34,2 МПа; предел прочности при изгибе – 13,5 МПа; водопоглощение – 0,44 %; коэффициент химической стойкости в различных средах – 0,89...0,96; коэффициент теплопроводности – 0,30 Вт/(м·К); истираемость – 0,13 г/см<sup>2</sup>; ударная прочность – 0,02 Дж/см<sup>3</sup>.

## ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

### 6.1. Принципиальная технологическая схема изготовления

Технология изготовления наномодифицированных серных вяжущих веществ может быть реализована на специализированном оборудовании предприятий химической промышленности. Основными элементами технологической линии будут являться:

- смеситель для получения раствора прекурсора (раствора каучука в керосине);
- смеситель для нанесения раствора прекурсора на физически модифицированную дисперсную фазу;
- реактор-плавитель для получения расплава серы и его совмещения физико-химически модифицированной дисперсной фазой;
- гранулятор для получения наномодифицированного серного вяжущего в товарном виде;
- устройство для фасовки.

Технология изготовления наномодифицированных серных вяжущих включает несколько этапов: *первый* – подготовка и приготовление исходных компонентов; *второй* – приготовление физико-химически (комплексно) модифицированной дисперсной фазы; *третий* – получение расплава серы; *четвертый* – приготовление и модифицирование серного вяжущего; *пятый* – гранулирование и упаковка серного вяжущего (рисунок 6.1).

**Подготовка и приготовление компонентов.** Исходные материалы, применяемые для изготовления серных вяжущих веществ, должны иметь технические паспорта и соответствовать основным требованиям ГОСТ и ТУ. По результатам исследований, результаты которых представлены в 3...5 главах диссертационной работы, для получения наномодифицированных серных вяжущих целесообразно применять физически модифицированные тальк и глину Лягушевского месторождения. Из указанных пород после доставки на предприятие должны быть удалены органические примеси и минеральные включения других горных пород. Физическое модифицирование рекомендуемых пород заключается в их термической обработке в барабанных вращающихся печах при температуре  $850 \pm 25$  °С.

После обжига полученный продукт хранится в бункере-накопителе.

Одновременно проводится приготовление прекурсора посредством растворения каучука (каучук марки СКДН-Н, ТУ 38.103551-82) в органическом растворителе (керосин, ТУ 10227–86). Приготовленный прекурсор для предотвращения испарения керосина и изменения концентрации раствора хранится в закрытой емкости-накопителе.

**Приготовление физико-химически (комплексно) модифицированной дисперсной фазы.** Приготовленные компоненты – физически модифицированная дисперсная фаза и прекурсор – смешиваются в шаровой мельнице с одновременным измельчением до удельной поверхности 600...1000 м<sup>2</sup>/кг. Прекурсор в мельницу подается порционно через форсунки.

После измельчения и нанесения прекурсора модифицированная дисперсная фаза поступает в бункер-накопитель.

**Получение расплава серы.** На предприятие сера может поступать в различных товарных формах: комовая, гранулированная, молотая порошковая. Выбор товарной формы серы определяется экономической целесообразностью. Наименьшей стоимостью характеризуется комовая сера. Однако для ее применения требуется дробление крупных кусков (более 200 мм) до размеров зерен 80...100 мм. Для этого используются специализированные дробилки, в которых для предотвращения возгорания серной пыли применяются инертные газы, но часто, азот.

После дробления зерна серы поступают в реактор-плавитель, в котором сера расплавляется и расплав нагревается до температуры 157±2°С.

**Приготовление и модифицирование серного вяжущего.** Наномодифицированное серное вяжущее получают совмещением расплава серы с физико-химически (комплексно) модифицированной дисперсной фазой. Приготовление осуществляется при постоянном перемешивании в реакторе-плавителе. Физико-химически (комплексно) модифицированная дисперсная фаза с температурой 20±2 °С поступает в реактор-плавитель порционно. При этом допускается снижение температуры расплава до 135±5 °С. Новая порция дисперсной фазы вводится после нагрева расплава до 157±2°С.

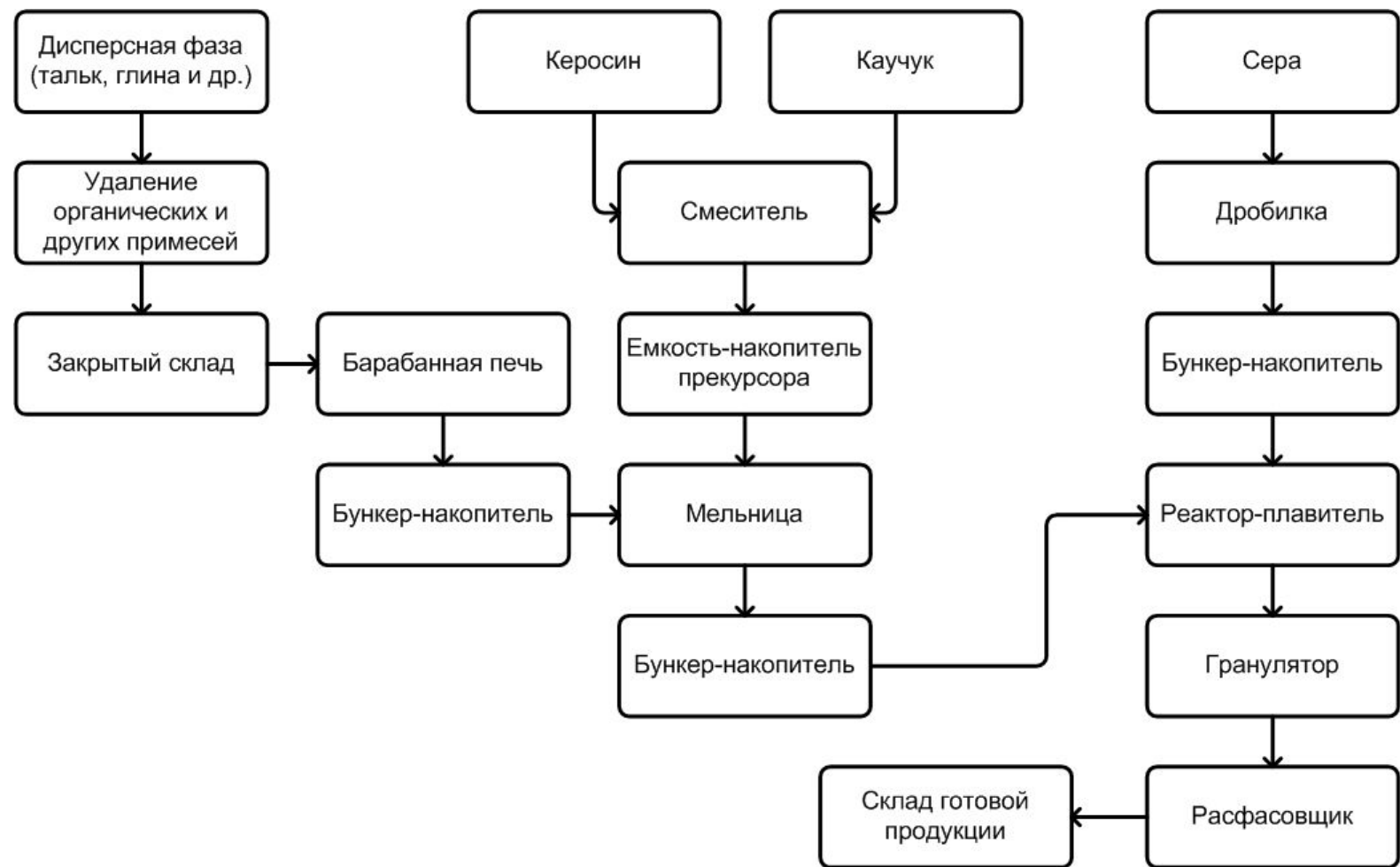


Рисунок 6.1 – Принципиальная технологическая схема производства наномодифицированного серного вяжущего

В процессе добавления дисперсной фазы и физико-химических процессов взаимодействия прекурсора с расплавом образуется значительное количество газовой фазы, удаление которой осуществляется при перемешивании расплава. Контроль за содержанием газообразной фазы осуществляют путем отбора проб расплава вяжущего объемом не менее 50 см<sup>3</sup>. После затвердевания пробы ее раскалывают и определяют число газовых включений (за исключением пор термической усадки серы). При количестве пор более 10 процесс модифицирования продолжают при постоянном перемешивании.

Продолжительность модифицирования должна быть не менее 70 минут.

**Гранулирование и упаковка серного вяжущего.** После приготовления и модифицирования серного вяжущего его расплав направляется на гранулирование (например, установку «Rotoform» компании «Sandvik»). Далее гранулы упаковываются в мешки по 50 кг.

Оценку качества наномодифицированного серного вяжущего проводят на этапе модифицирования посредством изготовления серных отливок с размерами 40×40×160 мм. На образцах проводится определение показателей свойств, перечень которых приведен в главе 3. На основе полученной информации проводят маркировку вяжущего.

После приёмки ОТК изделия поступают на склад готовой продукции или отгружаются потребителю.

## 6.2. Технико-экономическое обоснование

Технико-экономическую эффективность применения наномодифицированных серных вяжущих веществ определяли на примере дорожных плит покрытия, имеющих геометрические размеры 500×500×50 мм. Сравнение производили с плиткой из полимерной серы, имеющей геометрические размеры 500×500×50 мм.

Составы серных бетонов для изготовления плиток представлены в таблице 6.1.

Стоимость 1 м<sup>3</sup> наномодифицированного серного вяжущего составляет 18946,60 руб. (таблица 6.2), а 1 тонны – 9048,1 руб.

Стоимость 1 м<sup>3</sup> серных бетонов на различных вяжущих представлена в таблице 6.3.

Таблица 6.1 – Составы серных бетонов для дорожных плиток

Наименование компонента	Расход компонентов (кг/м <sup>3</sup> ) при использовании следующих видов серного вяжущего	
	Полимерная сера	Наномодифицированное серное вяжущее
Серное вяжущее	320	301
Кварцевый песок фракции 0,63–1,25 мм	645	649
Гранитный щебень фракции 5–10 мм	1600	1622

Таблица 6.2 – Калькуляция себестоимости наномодифицированного серного вяжущего на глине НМСВ-Гм-2,5/2

Компонент	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Стоимость, руб.
Сера	1421	4263
Тальк технический	609	7308
Каучук СКДН-Н	36	5835,6
Керосин	28	1540
Итого:	2094	<b>18946,6</b>

Таблица 6.3 – Калькуляция себестоимости серных бетонов для дорожной плитки

Компонент	Расход на 1 м <sup>3</sup> , кг	Стоимость, руб.
Бетон на наномодифицированном серном вяжущем		
Серное вяжущее	301	2723,4
Кварцевый песок	649	272,6
Гранитный щебень	1622	827,2
Итого:	2572	<b>3823,2</b>
Бетон на полимерной сере		
Серное вяжущее	320	5708,8
Кварцевый песок	645	270,9
Гранитный щебень	1600	816,0
Итого:	2565	<b>6795,7</b>

Стоимость одной плитки составит:

– из серного бетона на полимерной сере ( $C_{пб}$ ):

$$C_{пб} = V \times K_p \times C_{пб} + (C_{ф} + C_{сф} + C_{пф}) \times K_{рен} =$$

$$= 0,0125 \times 1,009 \times 4510,9 + (2,25 + 0,75 + 0,938) \times 1,25 = 90,60 \text{ руб./шт.},$$

где  $V$  – объём плиты,  $\text{м}^3$ ;  $K_p$  – коэффициент расхода бетонной смеси, равный 1,009;  $C_{\text{пб}}$  – расчётная стоимость 1  $\text{м}^3$  серного бетона на полимерной сере;  $C_{\text{ф}}$  – стоимость формирования плиты, равная произведению стоимости формирования 1  $\text{м}^3$  смеси на объём плитки

$$C_{\text{ф}} = 180,0 \times 0,0125 = 2,25 \text{ руб.};$$

$C_{\text{сф}}$  – стоимость содержания формы, равная произведению стоимости содержания 1  $\text{м}^3$  полезного объёма форм на объём одной формы:

$$C_{\text{сф}} = 60,0 \times 0,0125 = 0,75 \text{ руб.};$$

$C_{\text{пф}}$  – стоимость подогрева форм, равная произведению стоимости подогрева 1  $\text{м}^3$  формы на объём одной формы:

$$C_{\text{пф}} = 75,0 \times 0,0125 = 0,938 \text{ руб.};$$

$K_{\text{рен}}$  – коэффициент, учитывающий среднеотраслевую рентабельность и расходы по реализации конструкции, равный 1,25.

– из серного бетона на наномодифицированном серном вяжущем ( $C_{\text{ск}}$ ):

$$C_{\text{ск}} = V \times K_p \times C_{\text{рбс}} + (C_{\text{ф}} + C_{\text{сф}} + C_{\text{пф}}) \times K_{\text{рен}} = (0,0125 \times 1,009 \times 3823,2 + (2,25 + 0,75 + 0,938) \times 1,25 = 53,10 \text{ руб./шт.},$$

где  $C_{\text{рбс}}$  – расчётная стоимость 1  $\text{м}^3$  серного бетона на наномодифицированном серном вяжущем.

Ввиду того, что затраты на укладку плиток в сравниваемых вариантах одинаковы и исключены из расчета, экономическая эффективность применения наномодифицированных серных вяжущих равна:

$$\mathcal{E} = (C_{\text{пб}} - C_{\text{ск}}) \times T_{\text{ск}}/T_{\text{нк}} = (90,60 - 53,10) \times 2,0 = 74,98 \text{ руб./шт.},$$

где  $C_{\text{пб}}$ ,  $C_{\text{ск}}$  – себестоимость сравниваемых вариантов, соответственно, руб.;  $T_{\text{ск}}$ ,  $T_{\text{нк}}$  – долговечность нового и базового материалов, соответственно (в расчётах на основе данных главы 5 принято  $T_{\text{ск}} = 2,0 T_{\text{нк}}$ ).

Одна плита занимает площадь 0,25  $\text{м}^2$ , поэтому экономический эффект составляет **299,92** рублей на 1  $\text{м}^2$  дорожного покрытия.

### 6.3. Промышленное внедрение

По результатам исследований были разработаны составы наномодифицированных серных вяжущих веществ, предназначенных для изготовления изделий различного назначения, в том числе эксплуатирующихся в условиях действия воды, нефтепродуктов, растворов кислот и солей. Производственные испытания и опытное внедрение серных материалов проводили на предприятии ООО «Новые технологии» при покрытии участка пола площадью 50 м<sup>2</sup>.

Укладку покрытия производили по выровненному специально подготовленному бетонному основанию. Устройство покрытия представляло собой последовательное выполнение ряда операций. Удаление поверхностного слоя бетона путём обработки его раствором, состоящим из одной части (по объёму) концентрированной соляной кислоты и двух частей воды. При этом раствор кислоты растирали по поверхности бетонного основания стальными щётками в течение 3...4 минут, выдерживали его на поверхности 2...3 минуты, а затем разрушенный слой бетона смывали водой под давлением. Операции повторяли до тех пор, пока вода не приобретала нейтральную реакцию при проверке лакмусовой бумагой. Расход раствора кислоты составлял 1 л на 1...2 м<sup>2</sup>. После этого, для нейтрализации кислоты поверхность пола обрабатывали 5%-ным раствором карбоната натрия, промывали водой и высушивали.

Серные бетоны состава, мас. %: сера – 7,94, глина Лягушевского месторождения Пензенской области с удельной поверхностью 600 м<sup>2</sup>/кг – 3,40, керосин – 0,16, синтетический каучук марки СКДН-Н – 0,20, кварцевый песок строительный намывной (классифицированный обогащенный) – 25,23, гранитная крошка М1200 (фракция 2–5 мм) – 63,06, готовили следующим образом. В варочном котле приготавливали расплав серы. В расплавленную серу порциями вводили физико-химически (комплексно) модифицированную глину. Продолжительность приготовления наномодифицированного серного вяжущего составляла 240 минут. Затем добавляли подогретые до  $T = 160$  °С в сушилке отдозированные и предварительно смешанные количества мелкого и крупного заполнителя. Смесь тщательно перемешивали при температуре  $155 \pm 2$  °С до удаления вовлеченного воздуха. Укладку производили в подготовленные формы. После охлаждения готовые изделия извлекались из форм.



Затем проводилось изготовление покрытия путем укладки плиток на выровненное бетонное основание, покрытое битумной мастикой, заливку швов между плиток проводили серным расплавом, не содержащим заполнители.

По указанной технологии было уложено 50 м<sup>2</sup> защитных полов. Экономический эффект от внедрения составил 184,6 рублей на 1 м<sup>2</sup> 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/м<sup>3</sup>: 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/м<sup>3</sup>: 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/м<sup>3</sup>; 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/см<sup>2</sup>; ударная прочность – 0,02 Дж/см<sup>3</sup>.

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, магнезита 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, монтморрилонита.

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 образовании 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  $\tau$ . 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  $\tau$ , 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 заполнителя. 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.

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  $\text{SiS}_n$ , 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  $\text{SiS}_n$  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 высокой 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 сопротивления 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 м<sup>2</sup> дорожного покрытия. Промышленная апробация проведена на предприятии ООО «Новые технологии» Пензенской области при изготовлении дорожных плит. По разработанной технологии было уложено 50 м<sup>2</sup> полов. Экономический эффект от внедрения составил 184,6 рублей на 1 м<sup>2</sup> поверхности пола.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Королев, Е.В. Строительные материалы на основе серы / Е.В. Королев, А.П. Прошин, В.Т. Ерофеев, В.М. Хрулев, В.В. Горетый. – Пенза-Саранск: МГУ, 2003. – 372 с.
2. Королев, Е.В. Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы: монография / Е.В. Королев, Ю. М. Баженов, А. И. Альбакасов. – Пенза-Оренбург, 2010. – 364 с.
3. Королев, Е.В. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы: монография / Е. В. Королев, А.П. Прошин, Ю. М. Баженов, Ю. А. Соколова. – М.: Палеотип, 2004. – 464 с.
4. Королев, Е.В. Серные композиционные материалы для защиты от радиации / Е.В. Королев, А.П. Прошин, В.И. Соломатов. – Пенза: ПГУАС, 2001. – 210 с.
5. Яушева, Л.С. Серобетоны каркасной структуры: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Яушева Любовь Степановна. – Саранск: МГУ им. Н.П. Огарева, 1998. – 170 с.
6. Хрулев, В.М. Анतिकоррозионная защита серой строительных конструкций из бетона и древесины / В.М. Хрулев, В.В. Горетый, В.Г. Газаматов. – Алма-Ата: КазНИИНТИ, 1988 – 99 с.
7. Волгушев, А.Н. Производство и применение серных бетонов / А.Н. Волгушев, Н.Ф. Шестеркина // Обзорная информация. Материально-техническое снабжение. Серия 1. Экономия и рациональное использование сырьевых, топливно-энергетических и других материальных ресурсов. – М.: ЦНИИТЭИМС. – Вып. 3, 1991. – 51 с.
8. Королев, Е.В. Структура и свойства особо тяжелых серных композиционных материалов: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Королев Евгений Валерьевич. – Пенза, 2000. – 198 с.
9. Болтышев, С.А. Структура и свойства сверхтяжелых серных бетонов для защиты от радиации: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Болтышев Сергей Алексеевич. – Пенза, 2003. – 196 с.
10. Филиппов, Г.А. Серные композиционные материалы, стойкие в растворах плавиковой кислоты: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Филиппов Григорий Александрович. – Пенза, 2003. – 176 с.
11. Королев, Е.В. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы / А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова. –



- М.: Палеотип, 2006. – 272 с.
12. Minke, Gemot. Schwefelbeton – experimente mit einem neuen Baustoff / Gemot Minke // Deutch Bauzietsehrift. – №10. – 1978. – S. 1385-1388.
  13. Патуроев, В.В. Серные бетоны и бетоны, пропитанные серой / В.В. Патуроев, А.Н. Волгушев, Ю.И. Орловский. – М.: ВНИИИС, 1985. – 60 с.
  14. Sulphur concretes go commercial // Sulphur Inst. J., 1976. – №12.
  15. New uses of sulphur - current progress and problems. «Sulphur», 1980. – №147.
  16. Орловский, Ю.И. Исследование свойств модифицированных серных вяжущих / Ю.И. Орловский, Л.Е. Труш, Е.В. Юрьева // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1985. – №4. – С. 66–69.
  17. Орловский, Ю.И. Бетоны и изделия на основе серосодержащих отходов // Бетон и железобетон. – 1990. – 1. – С. 24–26.
  18. Malhotra, V.M. The use of asbestos fiber in portland cement and sulphur concretes / V.M. Malhotra, A. Winer // Can. Mining and Met. Bull., 1767, 1976. – P. 131–138.
  19. Майер, Р. Сера - сырье будущего. Будущее науки / Р. Майер // Международный ежегодник. – Вып.15. – М., - 1982. – С.135-142.
  20. Патент №4658500 С 08 F 28/02. Состав и способ получения серного вяжущего, а также бетона на его основе / Alan H. Vroom (США), заявл. 20.02.76. – Оpubл. 15.11.77.
  21. Патент №1576515 С 01 В 17/00. Серные вяжущие и бетоны на их основе / Alan H. Vroom (Англия), заявл. 08.11.77. – Оpubл. 08.10.80.
  22. Tewfik Moneer, F. Creep of sulphur sand composite under uniaxial compression / F. Tewfik Moneer, K. Arad Abul // Int. J. Cem. Compos. And Lightweight Coner.– 1983. – 1. – P. 55–59.
  23. Патент №4293463 С 08 В 3/06. Серные цементы и бетоны на их основе / Alan H. Vroom (США), заявл. 12.09.77. – Оpubл. 06.10.81.
  24. Патент №55-49024 С 04 В 19/06. Бетонная смесь, содержащая серу / Окада Нагаси, Миура Эйити (Япония), заявл. 29.12.71. – Оpubл. 09.12.80.
  25. Патент №52-26524 С 04 В 13/14. Высокопрочный формовочный материал на основе серы /Акуцу Кэндзи, Мирусима Норио (Япония), заявл. 28.12.73. – Оpubл. 14.07.77.
  26. Патент №55-148830 С 04 В 21/02. Способ получения легких изделий на основе серы / Акуцу Кэндзи, Мирусима Норио (Япония), заявл. 27.09.74,

- 149-110484. – Оpubл. 18.04.80.
27. Но, J.L.K. Fracture toughness of fiber reinforced sulfur concrete / J.L.K. Но, R.T. Woodhams // J. Amer. Coner. Inst. – 1982. – №4. – P. 288–295.
  28. Патент №4484950 С 09 К 3/00. Композиционный материал на основе серы и кристаллических фосфатных волокон / Hinkebein J.A., Monsanto Co. (США), заявл. 04.05.83. – Оpubл. 27.11.84.
  29. Орловский, Ю.И. Свойства и перспективы применения серного стеклофибробетона / Ю.И. Орловский, И.В. Маргаль, В.Н. Радицинский // Известия вузов. Строительство и архитектура. – №9–10. – С. 43–47.
  30. Патуроев, В.В. Полимербетоны / В.В. Патуроев. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.
  31. Орловский, Ю.И. Трещиностойкость серных мастик и бетонов / Ю.И. Орловский, В.П. Ивашкевич // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1989. – №2. – С. 60-64.
  32. А.с. №876596 С 04 В 19/06. Вяжущее /Ю.И. Орловский, М.Т. Дулеба, Л.Е. Труш, В.А. Бороховский (СССР) заявл. 07.01.80. – Оpubл. 30.10.81. Бюл. №40.
  33. Патент №2534602 С 08 В 75/16. Получение вспененной серы / Leuther V., Diethyl Lothar (ФРГ), заявл. 02.08.75. – Оpubл. 17.02.77.
  34. Патент №4376831 С 04 В 33/04. Серный бетон, модифицированный фосфорной кислотой / Weo Car. L., Chevron R. Co. (США), заявл. 01.04.82. – Оpubл. 15.03.83.
  35. Патент №4332912 С 04 В 33/04. Состав и способ приготовления композиций, содержащих серу и наполнитель / Albom Bradley S., Chevron R. (США), заявл. 23.02.81. – Оpubл. 01.06.82.
  36. А.с. №579263 С 04 В 41/28. Композиция для пропитки бетона. /Кудрявцев Е.М., Найденов М.Н. (СССР), заявл. 21.06.76. – Оpubл. 5.11.77.
  37. А.с. №576308 С 04 В 41/28. Состав для пропитки бетона / Найденов М.Н., Ковалишин И.И., Мельник М.С., Гильвич В.С. (СССР), заявл. 21.05.76. – Оpubл. 15.10.77.
  38. А.с. №1428738 С 04 В 28/36. Вяжущее / В.И. Соломатов, В.П. Селяев, В.С. Бочкин, В.Г. Шаров, В.Т. Ерофеев, В.Ф. Манухов, М.А. Ивкин (СССР), заявл. 18.08.86. – Оpubл. 07.10.88. Бюл. 137.
  39. Оспанова, М.Ш. Полимерсерные бетоны / М.Ш. Оспанова, Ж.Т. Сулейменов. – Тараз: ТарГУ им. М.Х. Дулати, 2001. – 265 с.

40. Sullivan, T.A. BuMines develops improved sulfur concretes / T.A. Sullivan, W.C. McBee // Sulfur Inst. J. – 1976. – №1. – P. 6–8.
41. Патент №2461483 С 04 В 19/06. Способ изготовления серного бетона / Leuther B., Diethl Lothar (ФРГ), заявл. 24.12.74. – Оpubл. 08.07.76.
42. Патент №3997355 С 08 L 95/00. Sulfur composition / Santucci L.E., Cambell R.W., Woo Garlok (США), заявл. 18.03.74. – Оpubл. 14.12.76.
43. Gregor, R., Hackl A. A new approach to sulfur concrete / R. Gregor, A. Hackl // New Uses Sulfur, 1978. – P. 54–78.
44. McBee, W.C. Development of specialized sulfur concretes / W.C. McBee, T.A. Sullivan // Rept. Inst. Bur. Mines. U.S. Dep. Inter. W8346, 1979. – P. 22.
45. Dagani, R. Sulfur concrete offeres corrosion resistance / R. Dagani // Chem. and Eng. News. – 1980. – '39. – P. 45.
46. Патент '4426456 С 04 В 21/02. Серные композиции с повышенной стойкостью к замораживанию и оттаиванию / Gillot J.E., Iordaan I.I., Loov R.E., Shrive N.G., Raymont Michael E.D. (США), заявл. 26.02.82. – Оpubл. 17.01.84.
47. Патент '4376830 С 04 В 33/04. Серный бетон, модифицированный органосилаксаном / Nimer E.L., Campbell R.W., Chevron R. Co. (США), заявл. 10.08.81. – Оpubл. 15.03.83.
48. Манербаева, Ф.Л. Повышение долговечности серосодержащих строительных материалов путем использования отходов промышленности / Ф.Л. Манебраева, В.Н. Воликов // Использование отходов промышленности в производстве строительных материалов и изделий. – Ташкент, 1987. – С. 20–24.
49. Gamara, T. B. Research and development on the utilization of sulfur for low-cost building materials / T. B. Gamara, A. A. Pablo // NSDB Technol. J. – 1980. – '1. – P. 34–41.
50. Harrigarh, E.T. Sulphlex-plasticized sulphur binders. Sulphur Res / E.T. Harrigarh, And Develop. – 1980. – '3. – P. 18–20.
51. А.с. №1174416 С 04 В 41/50, 28/36, 24/26, 14/34. Композиция для декоративного покрытия строительных изделий / В.Н. Старчук, В.Ф. Баранников, А.А. Омельченко, В.Я. Старчук (СССР), заявл. 25. 03.83. – Оpubл. 23.08.85. Бюл. №31.
52. А.с. №1662983 С 04 В 28/36. Вяжущее / В.И. Соломатов, В.П. Селяев, В.Т. Ерофеев, В.Г. Шаров, В.Ф. Манухов, А.П. Веселов, М.С. Фельдман, И.В.

- Шевченко, В.С. Бочкин, В.И. Черненко (СССР), заявл. 25.07.89. – Оpubл. 15.07.89. Бюл. №26.
53. А.с. №1085958 С 04 В 19/06, С 04 В 43/12. Композиция для изготовления строительных изделий / В.Н. Старчук, Н.Ф. Баранников, В.А. Ракша, В.Я. Старчук (СССР), заявл. 14.05.82. – Оpubл. 15.04.84. Бюл. №14.
54. Патент №104435 С 08 I 9/04. Способ получения легкого серного строительного материала / Badowska H., Koneski W. (ПНР), заявл. 31.12.75. – Оpubл. 31.10.79.
55. А.с. №1781186 С 04 В 26/02. Полимербетонная смесь / Ю.Б. Потапов, М.Е. Чернышов, В.Т. Бутурлакин, В.А. Гогешвили, О.Н. Удалинкин (СССР), заявл. 21.02.91. – Оpubл. 15.12.92. Бюл. №46.
56. Патент №1025155 кл. 6-167. Сернобитумные связующие и композиция на их основе для дорожного строительства / Kennerohl G.J.A., Logan A., Bean D.C. (Канада), заявл. 05.12.74. – Оpubл. 31.07.78.
57. Патент №1042610 С 08 L 95/00. Армированные серноасфальтовые композиции / Beaudoin J.J., Sereda P.J. (Канада), заявл. 15.10.75. – Оpubл. 21.11.78.
58. А.с. №1323547 С 04 В 28/16. Композиция для изготовления строительных изделий и конструкций / В.В. Патуроев, А.Н. Волгушев, Н.Ф. Шестеркина, В.А. Еремина (СССР), заявл. 07.05.85. – Оpubл. 15.07.87. Бюл. №26.
59. А.с. №1265175 С 04 В 28/36. Строительная композиция / Ф.Д. Манербаева, М.Ш. Оспанова, В.Н. Воликов, Г.Д. Тажиева (СССР), заявл. 26.06.84. – Оpubл. 23.10.86. Бюл. №39.
60. А.с. №1393824 С 04 В 28/36. Композиция для изготовления строительных изделий и конструкций / В.В. Патуроев, А.Н. Волгушев, Н.Ф. Шестеркина, В.А. Еремина (СССР), заявл. 05.08.86. – Оpubл. 07.05.88. Бюл. №17.
61. Селяев, В.П. Композиционные строительные материалы каркасной структуры / В.П. Селяев, В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 1993. – 167 с.
62. А.с. №1574573 С 04 В 28/36. Способ изготовления строительных изделий / А.С. Диденкул, И.А. Мацарин, О.Л. Фиговский, В.Ф. Янкевич, А.В. Барабула, А.А. Евстигнеев (СССР), заявл. 01.02.88. – Оpubл. 30.06.90. Бюл. №24.
63. Хозин, В.Г. Эффективное вяжущее на основе органического полисульфида / В.Г. Хозин, Р.Т. Порфирьева, А.Ю. Фомин, Я.Д. Самуилов, М.В. Рылова

- // Известия КГАСА. – 2003. – №1. – С. 62-64.
64. Ерофеев, В.Т. Биологическое сопротивление серобетонов /В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов, Л.С. Яушева, О.Н. Смирнова // Изв. Вузов. Строительство. – 2002. – №11. – С. 29-33.
65. Королева, О.В. Структура и свойства радиационно-защитных – серных бетонов вариативно-каркасной структуры: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Королева Олеся Владимировна. – Пенза: ПГУАС – 2007. – 256 с.
66. 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.
67. Орловский, Ю.И. Термические свойства и совместимость серного бетона с арматурой / Ю.И. Орловский, А.С. Семченков, П.В. Записоцкий // Бетон и железобетон. – 1995. – №6. – С. 6–9.
68. Орловский, Ю.И. Бетон и изделия на основе серосодержащих отходов / Ю.И. Орловский, А.И. Семченков, В.И. Хоржевский // Бетон и железобетон. – 1995. – №3. – С. 21–24.
69. Королев, Е.В. Трещиностойкость серных композиционных материалов / Е.В. Королев, Н.И. Макридин, Е.Н. Авдеева // Материалы Международной научно-методического семинара Ассоциации строительных вузов России: Направления развития высшего строительного образования в России и зарубежных странах (Гоя, Индия). – Пенза: ПГУАС, – 2006. – С. 199-205.
70. Прошин, А.П. Композиционный материал для капсуляции радиоактивных и высокотоксичных материалов и отходов / А.П. Прошин, Е.В. Королев, И.Ю. Евстифеева // Труды общего собрания РААСН: Проект и реализация – гаранты безопасности и жизнедеятельности. – Москва–С.Петербург: СПбГАСУ, – 2006. – №1. – С. 212-216.
71. Королев, Е.В. Структура и свойства строительного материала для капсуляции радиоактивных и высокотоксичных отходов / Е.В. Королев, И.Ю. Евстифеева // Сборник материалов Первой Международной научно-практической конференции: Оценка риска и безопасность строительных конструкций. – Воронеж: ВГАСУ, – 2006. – т.1. – С.130-131.
72. Рубцова, В.Н. Структурообразование серного вяжущего, модифицированного нефтяным отходом / В.Н. Рубцова, Г.О. Горбик, Е.В. Королев // Журнал «Вестник ОГУ» – 2006. – №10. – С. 186-192.

73. Евстифеева, И.Ю. Предельные состояния структуры серных композитов / И.Ю. Евстифеева, Е.В. Королев, Н.И. Макридин, С.И. Егоров // Журнал «Строительные материалы: наука» – 2007. – №7. – С.61–63.
74. Королев, Е.В. Особенности структурообразования серных композиционных материалов / Е.В. Королев // Журнал «Региональная архитектура» – 2007. – №2. – С. 102-109.
75. Королев, Е.В. Прочность и свойства серных композитов на апретированном кварцевом наполнителе / Е.В. Королев, И.Ю. Евстифеева // Материалы Шестой Международной научно-практической конференции: Проблемы и перспективы развития жилищно-коммунального комплекса города. - М.: МИКХиС, – 2008. – Т.2. – С. 58-63.
76. Королев, Е.В. Внутренние напряжения в серных композитах на кварцевом наполнителе / Е.В. Королев, И.Ю. Евстифеева // Материалы международного конгресса: Наука и инновации в строительстве: современные строительного материаловедения и технологии. - Воронеж: ВГАСУ, – 2008. – Т.1. – С. 253-257.
77. Королев, Е.В. Наномодифицированные коррозионно-стойкие серные материалы / Е.В. Королев // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета: Строительство и архитектура — Воронеж: ВГАСУ, – 2008. – Вып. №2(10). – С.51-59.
78. Королев, Е.В. Структура и свойства коррозионно-стойких серных композитов на апретированном кварцевом наполнителе: монография / Е. В. Королев, И.Ю. Евстифеева – М.: ВНИИТПИ, 2008. – 197 с.
79. Королев, Е.В. Методологические принципы создания коррозионно-стойких серных композитов на апретированном наполнителе / Е. В. Королев, И.Ю. Евстифеева – М.: ВНИИТПИ, 2008. – 131 с.
80. Королев, Е.В. Серные бетоны / Е.В. Королев // Справочник «Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси. Часть II» – СПб.: НПО «Профессионал» – 2009. – С. 151-183.
81. Прошин, А.П. Выбор эффективного модификатора и его влияние на кинетику полимеризации серы / А.П. Прошин, Е.В. Королев, Е.Г. Калинин // Известия вузов. Строительство. - 2004. - №11. - С. 34–39.
82. Королев, Е.В. Серные композиционные материалы специального назначения / Е.В. Королев // Журнал «Строительные материалы» – 2008. – №3. – С. 99-106.

83. Менковский, М.А. Технология серы / М.А. Менковский, В.Т. Яровский. – М.: Химия, 1985. – 286 с.
84. Физико-химические свойства серы /Обзорная информация. – М., 1985. – 35 с.
85. Менковский, М.А. Природная сера / М.А. Менковский. – М.: Химия, 1972. – 240 с.
86. Реми, Г. Курс неорганической химии: т.1. / Г. Реми. – М.: Изд-во ин. лит-ры, 1963. – 920 с.
87. Некрасов, Б.Н. Основы общей химии: т.1 / Б.Н. Некрасов. – М.: Химия, 1969. – 519 с.
88. Эбелинг, В. Физика процессов эволюции / В. Эбелинг, А. Энгель, Р. Файстель.– М.: УРСС, 2001. – 326 с.
89. Мелькер, А.И. Самоорганизация и образование геликоидальных структур полимеров / А.И. Мелькер, Т.В. Воробьева // Физика твердого тела. – 1997. – т. 39. – № 10. – С. 1883...1889.
90. Прошин, А.П. Динамические модели при исследовании кластерообразования в композиционных материалах. Предельные системы / А.П. Прошин, А.М. Данилов, Е.В. Королев, В.А. Смирнов // Изв. Вузов. Строительство. – 2002. – №3. – С. 32-38.
91. Прошин, А.П. Исследование устойчивости агрегатов в композиционных материалах / А.П. Прошин, Е.В. Королев, В.А. Смирнов // Журнал «Известия Высших учебных заведений. Строительство». – 2002. – №9. – С. 40-45.
92. Патент № 2151294 G 01 N 33/38. Способ определения общей пористости серобетонов [Текст] / Н.А. Прошина, Е.В. Королев, А.П. Прошин, заявл. 26.06.98. – Оpubл. 20.06.2000. Бюл. №17.
93. Патент № 2239816 Способ определения общей пористости серных композиционных материалов [Текст] / Е.В. Королев, А.П. Прошин, Г.А. Филиппов, С.А. Болтышев, О.В. Королева. – Оpubл. 10.11.2004. Бюл. №31.
94. Орловский, Ю.И. Бетоны, модифицированные серой: дис. ... докт. техн. наук: 05.23.05 / Орловский Игорь Юрьевич. – Харьков: ХИСИ, 1992. – 529 с.
95. Личман, Н.В. Серные бетоны на основе промышленных отходов норильского региона: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 /Личман Нелли Викторовна. – Норильск, 2002. – 164 с.

96. Богданов, К.Ю. Что могут Нанотехнологии? [Электронный ресурс] / К.Ю. Богданов. – Режим доступа: <http://kboqdanov1.narod.ru/>.
97. Алымов, М.И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / М.И. Алымов, В.А. Зеленский. – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
98. Карабасов, Ю.С. Новые материалы / Ю.С. Карабасов. – М.: МИСИС, 2002 – 736 с.
99. Нанотехнология – М.: Изд. Большая российская энциклопедия, 1998. – 781 с.
100. Мысяков Д. Что надо нано / Д. Мысяков // Газета «Поиск». – 2006. – №14. – С. 5-6.
101. Кобаяси, Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.
102. Рит, М. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета / М. Рит. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 160 с.
103. Прогноз развития нанотехнологии с 2003 по 2050 гг. [Электронный ресурс] // режим доступа: [www.nanonewsnet.ru](http://www.nanonewsnet.ru).
104. Баженов, Ю.М. Технология наномодифицирования в строительном материаловедении / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев // Журнал «Региональная архитектура и строительство». – 2008. – №1(4). – С. 4-7.
105. Баженов, Ю.М. Нанотехнология и наномодифицирование в строительном материаловедении. Зарубежный и отечественный опыт / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев // Научно-технический журнал «Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова». – 2007. – №2. – С.16-19.
106. «Нано» мифы. Мифы о нанотехнологии [Электронный ресурс] // режим доступа: <http://antic-r.narod.ru/nano-myth.htm>.
107. Эрхих, Г. Нанотехнологии: мифы, блефы и реалии [Электронный ресурс] / Г. Эрхих // режим доступа: [www.promved.ru/articles/article.phtml?id=2013&nomer=67](http://www.promved.ru/articles/article.phtml?id=2013&nomer=67).
108. Королев, Е.В. Проблемы и перспективы нанотехнологии в строительстве / Е.В. Королев // Журнал «Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета». – 2011. – №1 (15). – С. 200-208.
109. Сидоров, Л.Н. Фуллерены: Учебное пособие / М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе – М.: Издательство, «Экзамен»,



2005. – 688 с.
110. Королев, Е.В. Задачи и перспективы нанотехнологии / Е.В. Королев // Журнал «Технологии строительства». – 2011. – №1-2(77-78). – С. 18-20.
  111. Смирнов, В.А. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов / В.А. Смирнов, Е.В. Королев, А.И. Альбакасов // Журнал «Нанотехнологии в строительстве». – 2011. – №4. – С. 17-27.
  112. Королев, Е.В. Технология наномодифицирования строительных материалов / Е.В. Королев, В.А. Смирнов, А.И. Альбакасов, О.В. Королева, А.Н. Гришина // Материалы XV Академических чтений РААСН – Международной научно-технической конференции: Достижения и проблемы материаловедения и модернизация строительной индустрии. – Казань, КГАСУ. – 2010. – Том 2. – С. 280-285.
  113. Королев, Е.В. Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении / Е.В. Королев // Журнал «Нанотехнологии в строительстве» (научный интернет-журнал). (www.nanobild.ru) – 2009. – №1. – С. 66-79.
  114. Волков, Г.М. Объемные наноматериалы / Г.М. Волков. – М.: Кнорус, 2011. – 168 с.
  115. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: КДУ, 2009. – 336 с.
  116. Ребиндер, П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1966. – 347 с.
  117. Патент №2319677. Композиция для капсулирования радиоактивных и высокотоксичных отходов [Текст] / И.Ю. Евстифеева, А.П. Самошин. – Оpubл. 20.03.2008 г., Бюл. №8.
  118. Патент №2380335. Вяжущее [Текст] / И.Ю. Евстифеева – Оpubл. 27.01.2010 г., Бюл. №3.
  119. Королев, Е.В. Свойства эпоксидных композиционных материалов, модифицированных астраленами / Е.В. Королев, М.И. Кувшинова // Материалы V Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Теория и практика повышения эффективности строительных материалов – Пенза: ПГУАС. – 2010. – С. 141-144.
  120. Круглова, А.Н. Атмосферостойкость наномодифицированных композиционных материалов специального назначения / А.Н. Круглова, В.А. Смирнов, Е.В. Королев // Материалы V Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Теория и практика повышения

- эффективности строительных материалов – Пенза: ПГУАС. – 2010. – С. 133-140.
121. Логанина, В.И. Наномодифицированные известковые составы для отделки и реставрации зданий и сооружений / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, Е.В. Королев, О.А. Давыдова, Ю.А. Мокрушина // Материалы XV Академических чтений РААСН – Международной научно-технической конференции: Достижения и проблемы материаловедения и модернизация строительной индустрии. – Казань, КГАСУ. – 2010. – Том 2. – С. 276-279.
  122. Соколова, Ю.А. Влияние модифицированных порошкообразных наноразмерных гидросиликатов кальция на распределение наночастиц в цементном камне / Ю.А. Соколова, В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев // Журнал «Интеграл» – 2009. – №6(50). – С. 22-23.
  123. Логанина, В.И. Наноразмерные модификаторы для строительных материалов различного назначения / В.И. Логанина, Е.В. Королев // Материалы научно-методической конференции: Проблемы организации патентной деятельности, правовой охраны и использования результатов работ, созданных за счет средств федерального бюджета – Пенза: ПГУ. – 2009. – С. 106-110.
  124. Вернигорова, В.Н. Наноразмерные гидросиликаты кальция для цементных строительных композитов / В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев, Д.С. Костин // Труды II научно-технической конференции: Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники – Пенза: ИИЦ ПГУ. – 2009. – С. 267-274..
  125. Вернигорова, В.Н. Цементные композиты с наноразмерными гидросиликатами кальция / В.Н. Вернигорова, А.И. Еремкин, Е.В. Королев // Сборник докладов научно-технологических секций Международного форума по нанотехнологиям. М.: РОСНАНО. 2008. – Т.1. – С. 435-436.
  126. Баженов, Ю.М. Наномодифицированные коррозионно-стойкие серные строительные материалы: научная монография / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев, И.Ю. Евстифеева, О.Г. Васильева, – М.: Изд-во РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, 2008. – 167 с.
  127. Королев, Е.В. Наномодифицированные композиты с термопластичной матрицей / Е.В. Королев, А.В. Смирнов, А.И. Альбакасов // Нанотехнологии в строительстве – №5(21). – 2012. – С.81-87.
  128. Королев, Е.В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном

- материаловедении / Е.В. Королев // Строительные материалы – №6. – 2013. – С.60-64.
129. Королев, Е.В. Модифицирование строительных материалов наноуглеродными трубками и фуллеренами / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А. Береговой // Журнал «Строительные материалы» – 2006. – №8. – С. 2–4.
130. Пономарев, А.Н. Нанобетон: концепция и проблемы. Синергизм наноструктурирования цементных вяжущих и армирующей фибры А.Н. Пономарев // Строительные материалы. – 2007. – №6. – С. 69-71.
131. Пухаренко, Ю.В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей / Ю.В. Пухаренко, В.А. Никитин, Д.Г. Летенко // Строительные материалы. – 2006. – №9. – С. 86-88.
132. Сватовская, Л.Б. Повышение качества неавтоклавного пенобетона добавками наноразмера / Л.Б. Сватовская, А.М. Сычева, Н.Н. Елисеева // Нанотехнологии в строительстве. – 2011. – №1. – С. 50-62.
133. Комохов, П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита / П.Г. Комохов // Строительные материалы. – 2006. – №9. – С. 89-90.
134. Чернышов, Е.М. Нанотехнологические исследования строительных композитов: общие суждения, основные направления и результаты / Е.М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве. – 2009. – №1. – С. 45-59.
135. Строкова, В.В. Среднесрочные перспективы развития промышленности строительных материалов в свете нанотехнологий / В.В. Строкова, И.В. Жерновский // Градостроительство. – 2010. – №4. – С.30-38.
136. Королев, Е.В. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами / Е.В. Королев, М.И. Кувшинова // Журнал «Строительные материалы» – 2010 – №9. – С. 85-88.
137. Баженов, Ю.М. Оценка технико-экономической эффективности нанотехнологий в строительном материаловедении / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев // Журнал «Строительные материалы». – 2009. – №6. – С. 66-67.
138. Баженов, Ю.М. Техничко-экономические основы практической нанотехнологии в строительном материаловедении / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев // Журнал «Региональная архитектура и строительство». – 2008. –

- №2(5). – С. 3-9.
139. Фатхутдинова, Л.М. Токсичность искусственных наночастиц / Л.М. Фатхутдинова, Т.О. Халиуллин, Р.Р. Залялов // Казанский медицинский журнал – 2009. – №4. – том 90. – С.578-584.
  140. Figovsky O.: Active Fillers for Composite Materials: Interaction with Penetrated Media, Encyclopedia of surface and colloid science, N.Y. vol. 1, 2006. - PP. 94-96.
  141. Figovsky O. Nanocomposite Coatings Based on Nonisocyanate Polyurethanes and Hybrid Binder. Proceedings of the 80<sup>th</sup> JSCM Anniversary Conference «New Fields in Colour and Coatings» / O. Figovsky, L. Shapovalov. – Tokyo, Japan, 2007. – PP. 34-37.
  142. Figovsky O. Nanocomposite Based on Polymer Matrixes with Increasing Durability. Abstracts of the 12<sup>th</sup> Israel Materials Engineering Conference / O. Figovsky, N. Blank.- Beer-Sheva, Israel, 2006. – P.102.
  143. Kudryavtzev B. The use of nanotechnology in production of bioactive paints and coatings / B. Kudryavtzev, O. Figovsky, E. Egorova, A. Revina, F. Buslov, D. Beilin // J. Scientific Israel-Technology Advantages, vol. 5, № 1-2, 2003. – PP. 209-215.
  144. Волков, М.И. Методы испытаний строительных материалов / М.И. Волков. – М.: Стройиздат, 1974. – 301 с.
  145. Калашников, В.И. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Вяжущие вещества» / В.И. Калашников, М.О. Коровкин, Ю.С. Кузнецов. – Пенза: ПГАСИ, 1995. – 33 с.
  146. Горшков, В.С. Методы физико–химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимошев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
  147. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – С 582.
  148. Соколов, Н.В. Глинистые породы и их свойства / Н.В. Соколов // Соровский образовательный журнал – №9. – 2000. – С. 59-65.
  149. Вертушков, Г.Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам: Справочник – 2-е изд. перераб. и доп. / Г.Н. Вертушков, В.Н. Авдонин. – М.: Недра, 1992. – 489 с.
  150. Логвиненко, Н.В. Петрография осадочных пород / Н.В. Логвиненко. – М.: Высшая школа, 1967. – 416 с.
  151. Вулканизация, Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия

1972. – С 526
152. Анализатор частиц Microtrac S3500//  
<http://www.nocnt.ru/index.php/ru/oborudovanie/laboratoriya-fiziko-himicheskikh-svoistv/211-microtrac-s3500> (дата обращения – 02.05.2013 г.).
153. [Сервогидравлическая система Advantest 9](#)//  
<http://www.nocnt.ru/index.php/ru/oborudovanie/laboratoriya-ekspluatatsionnykh-svoistv/24-advantest9> (дата обращения – 02.05.2013 г.).
154. Руководство по методам испытаний полимербетонов. – М.: 1972. – 19 с.
155. [ТНВ анализатор тепло- и теплопроводности Linseis](#)//  
<http://www.nocnt.ru/index.php/ru/oborudovanie/laboratoriya-fiziko-himicheskikh-svoistv/260-thb-analizator-teplo-i-temperaturoprovodnosti-linseis> (дата обращения – 02.05.2013 г.).
156. Оптический микроскоп Nikon Eclipse MA200 //  
<http://www.nocnt.ru/index.php/ru/oborudovanie/laboratoriya-struktur-i-svoistv/234-opticheskij-mikroskop-nikon-eclipse-ma200> (дата обращения – 02.05.2013 г.)
157. Отрезной станок Mecatome T201 А //  
<http://www.nocnt.ru/index.php/ru/oborudovanie/laboratoriya-fiziko-himicheskikh-svoistv/235-otreznoj-standok-mecatome-t201-a> (дата обращения – 02.05.2013 г.).
158. Шлифовально-полировальная машина Mecatech 234 //  
<http://www.nocnt.ru/index.php/ru/oborudovanie/laboratoriya-fiziko-himicheskikh-svoistv/259-shlifovalno-polirovalnaya-mashina-mecatech-234> (дата обращения – 02.05.2013 г.).
159. Акустико-эмиссионная система «Малахит АС-15А» //  
[www.nocnt.ru/index.php/ru/oborudovanie/laboratoriya-ekspluatatsionnykh-svoistv/14-akustiko-emissionnaya-sistema](http://www.nocnt.ru/index.php/ru/oborudovanie/laboratoriya-ekspluatatsionnykh-svoistv/14-akustiko-emissionnaya-sistema) (дата обращения – 02.05.2013 г.).
160. Тейлор, Дж. Введение в теорию ошибок / Дж. Тейлор – М.: Изд. Мир, 1985. – 272 с.
161. Вознесенский, В.А. Численные методы решения строительно-технологических задач на ЭВМ / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Б.Л. Огарков – Киев: «Высшая школа», 1989. – 326 с.
162. ГОСТ 4.200-78 Система показателей качества продукции строительство основные положения. – М.: ИПК издательство стандартов, 1978 – 7 с.
163. ГОСТ 4.204-79 Материалы вяжущие: известь, гипс и вещества вяжущие на

- их основе. – М.: ИПК издательство стандартов, 1979 – 4 с.
164. Куколев, Г.К. Химия кремния и физическая химия силикатов / Г.К. Куколев. – М.: «Высшая школа», 1966. – 463 с.
165. Мороз, И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий / И.И. Мороз. – М.: Стройиздат, 1984. – 334с
166. Будников, П.П. Технология керамики и огнеупоров / П.П. Будников, А.С. Бережной, И.А. Булавин, Г.П. Калина, Г.В. Куколев, Д.Н. Полубояринов. – М.: Госстройиздат, 1962. – 707 с.
167. Августинник, А.И. Керамика / А.И. Августинник – Л.: Стройиздат, 1975. – 590 с.
168. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов – М.: Изд.-во АСВ, 2002. – 500 с.
169. Ионизирующие излучения и их измерения. Термины и понятия – М.: Стандартиформ, 2006.
170. Перекальский, О.Е. Строительные композиты на основе полибутадиеновых олигомеров для защиты от радиации: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Перекальский Олег Евгеньевич. – Воронеж, 2006. – 162 с.
171. Панфилов, Д.В. Дисперсно-армированные строительные композиты на основе полибутадиенового олигомера: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.23.05 / Панфилов Дмитрий Вячеславович. – Воронеж, 2004. – 18 с.
172. Гусев, Н. Г. Защита от ионизирующих излучений / Н. Г. Гусев, В. А. Климанов, В. П. Машкович, А. П. Суворов. – М.: Энергоатомиздат, в 2-х томах, 1989.
173. Юсупова, А.А. Квантовохимическое моделирование хемосорбции электрофильных активаторов и серы на поверхности кремнеземсодержащих соединений / А.А. Юсупова, Р.Т. Ахметова, В.А. Первушин, А.И. Хацринов, И.Р. Аглиуллина // Журнал «Вестник Казанского технологического университета» – 2011 – № 17 – С. 7-13.
174. Порфирьева, Р.Т. Технология и структурообразование в серных композициях / Р.Т. Порфирьева, А.А. Юсупова, Т.Г. Ахметов // Журнал «Вестник Казанского технологического университета» – 2003 – № 1 – С. 60-66.
175. Черкинский, Ю.М. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ / Ю.М. Черкинский. – Л.: «Химия», 1967 – 224 с.
176. Зигбан, К. Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия / К. Зигбан – М.:

- Атомиздат, Пер. с англ.1969.
177. Волков, Н.Г. Методы ядерной спектрометрии / Н.Г. Волков, В.А. Христофоров, Н.П. Ушакова. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
  178. Абрамов, А.И. Основы экспериментальных методов ядерной физики / А.И. Абрамов, Ю.А. Казанский, Е.С. Матусевич. – М.: Энергоатомиздат, 3-е изд., перераб. и доп.1985.
  179. Дубровский, Б.Б. Радиационная стойкость строительных материалов / Б.Б. Дубровский. – М.: Стройиздат, 1977. – 279 с.
  180. Дубровский, Б.Б. Строительные материалы и конструкции для защиты от ионизирующих излучений / Б.Б. Дубровский, З. Абдиевич. – М.: Стройиздат, 1983 – 240с.
  181. Матусевич, Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. – М.: Химия, 1968 – 304с.
  182. Арзамасов, Б.Н. Материаловедение: учебник для высших технических заведений / Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов. – М.: Машиностроение. 1986 – 384 с.
  183. Прошин, А.П. Структура и свойства модифицированного серного вяжущего / А.П. Прошин, Е.В. Королев, Е.Г. Калинин // Журнал Строительные материалы. – 2005. № 7. С. 6-10.
  184. Баженов, Ю.М. Системный подход к разработке и управлению качеством строительных материалов / Ю.М. Баженов, А.М. Данилов, И.А. Гарькина, Е.В. Королев, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип 2006 – 186 с.
  185. Данилов, А.М. Строительные материалы как системы / А.М. Данилов, Е.В. Королев, Гарькина И.А. // Журнал Строительные материалы. – 2006. – № 7. – С. 55-57.
  186. Береговой, В.А. Эффективные теплоизоляционные пенокерамобетоны / В.А. Береговой, Е.В. Королев, Ю.М. Баженов. – Москва: МГСУ, 2011. – 264 с.
  187. Гегузин, Я.Е. Живой кристалл / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1987. – 192 с.
  188. 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 // Журнал Региональная архитектура и строительство. Пенза. 2010 – № 1 (8). – С. 4-10.
  189. Вернигорова, В.Н. Физико-химические методы исследования свойств строительных композиционных материалов / В.Н. Вернигорова, Е.В.

- Королёв, Ю.А. Соколова, С.М. Саженко. – М.: Палеотип 2009 – 320 с.
190. Хигерович, М.И. Физико-химические и физические методы исследования строительных материалов / М.И. Хигерович, А.П. Меркин. – М.: «Высшая школа», 1968. – 191 с.
191. Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. – М.: «Химия», 1980. – 320 с.
192. Патуроев, В.В. Полимербетоны и конструкции на их основе / В.В. Патуроев, К.В. Михайлов, Р. Крайс. – М., Стройиздат, 1989. – 304 с.
193. Захарченко, В.Н. Коллоидная химия / В.Н. Захарченко. – М.: «Высшая школа», 1989. – 237 с.
194. Королев, Е.В. Методика оценки экономической целесообразности внедрения нанотехнологии / Е.В. Королев, А.А. Чевычалов // журнал Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал, 2012.- № 2. - С. 25-32.
195. Макридин, Н.И. Метод акустической эмиссии в строительном материаловедении / Н.И. Макридин, Е.В. Королев, И.Н. Максимова // Строительные материалы. 2007. № 3. С. 25-27.
196. Королев, Е.В. Радиационно-защитные серные мастики на основе талька / Е.В. Королев, Д.Г. Киселев, Н.А. Прошина // Проблемы современного строительства: сб. науч. тр. Международ. науч.-технической конф. – Пенза: ПГУАС, 2009. – С. 219 – 223.
197. Патент 2207561. Устройство для акустико-эмиссионного контроля строительных материалов. Прошин А.П., Фокин Г.А., Смирнов В.А.
198. Патент 2472145. Устройство для акустико-эмиссионного контроля композиционных материалов. Смирнов В.А., Королев Е.В.
199. Gorman, M.R. Modal AE analysis of fracture and failure in composite materials, and the quality and life of high pressure composite pressure vessels / M.R. Gorman // Journal of Acoustic Emission, 2011, Vol. 29. PP. 1-28.
200. Фокин, Г.А. Акустика в строительстве / Г.А. Фокин, В.а. Смирнов. – Пенза: ПГУАС, 2006. 360 с.
201. Ono, K. Acoustic Emission in Materials Research – A Review / K. Ono // Journal of Acoustic Emission, 2011, Vol. 29. PP. 284-308.
202. Рыбьев, И.А. Строительное материаловедение: Учебное пособие для строит. спец. Вузов / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 2002. – 701 с.
203. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление композиционных



- строительных материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 260 с.
204. Селяев, В.П. Химическое сопротивление и долговечность строительных материалов, изделий, конструкций / В.П. Селяев, Т.А. Низина, В.Н. Уткина. – Саранск: Изд. Мордов. ун-та, 2003. – 48 с.
205. Рахимов, Р.З. Долговечность строительных материалов, учебное пособие: 2-е издание переработанное и дополненное / Р.З. Рахимов, М.Г. Алтыкис. – Казань КГАСУ, 2005 – 118 с.
206. Прошин, А.П. Метод прогнозирования долговечности серных композиционных материалов / А.П. Прошин, А.М. Данилов, Е.В. Королев, В.А. Смирнов, Г.А. Филиппов // Изв. вузов. Строительство. – 2003. – №8. – С. 32–37.
207. Прошин, А.П. Выбор кинетической модели деструкции композиционных материалов. Параметры процесса / А.П. Прошин, Е.В. Королев, С.А. Болтышев, О.В. Королева // Журнал «Известия вузов. Строительство». 2005. №3. С. 32–36.
208. Гарькина, И.А. Модель деструкции композиционных материалов / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев // Журнал «Обозрение прикладной и промышленной математики». – Т.15. – вып. 3. – 2008. – С. 459-460.
209. Бормотов, А.Н. Имитационное моделирование деструкции и метод прогнозирования стойкости композиционных материалов / А.Н. Бормотов, И.А. Прошин, Е.В. Королев // Вестник Ижевского государственного технического университета – №4. – 2010. – С.113-118.
210. Классен, В.И. Омагничивание водных систем / В.И. Классен. – М: Химия, 1978 – 240 с.
211. Эйзенберг, Д. Структура и свойства воды / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. – Гидрометроиздат, Ленинград 1975, 280 с.
212. Ривкин, С.Л. Термодинамические свойства воды и водяного пара: справочник / С.Л. Ривкин, А.А. Александров. – Энергоатомиздат, 1984, - 79 с.
213. Королев, Е.В. Теплофизические свойства серных строительных материалов / Е.В. Королев, Д.Г. Киселев, Н.А. Прошина, А.И. Альбакасов // Журнал «Вестник МГСУ» – №2. – Т.8. – 2011. – С. 249-253.
214. Королев, Е.В. Оценка эффективности технологии наномодифицирования серных вяжущих веществ по показателям эксплуатационных свойств / Е.В.

- Королев, Д.Г. Киселев, А.И. Альбакасов // Интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве» – №3(25). – 2013. – С.60-70.
215. Королев, Е.В. Кинетика разрушения наномодифицированных серных композитов Нанотехнологии в строительстве: научный / Е.В. Королев, В.А. Смирнов // Интернет-журнал. – М.: ЦНТ Наностроительство, 2013. – №6. – С. 31-43. URL: <http://nanobuild.ru>
216. Моисеев, Н.Н. Математические задачи системного анализа / Н.Н. Моисеев. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1981 – 488 с.

## Приложение

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Генеральный директор  
 ООО «Новые технологии»  
 Н.М. Сигалов  
 « 20 » мая 2014г.



## АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

**Киселева Дениса Георгиевича**

на тему «Наномодифицированные серные вяжущие вещества для строительных материалов общестроительного и специального назначения» при изготовлении дорожных плит в цехе ООО «Новые технологии»

Комиссия в составе генерального директора общества с ограниченной ответственностью «Новые технологии» Н.М. Сигалова, а также доктора технических наук, профессора кафедры «Технологии строительных материалов и деревообработки» ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» В.А. Берегового, директора научно-образовательного центра по направлению «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет», доктора технических наук, профессора Е.В. Королева и инженера Д.Г. Киселева составили акт о том, что результаты диссертационной работы Киселева Дениса Георгиевича на тему «Наномодифицированные серные вяжущие вещества для строительных материалов общестроительного и специального назначения» внедрены при изготовлении защитных покрытий полов в цехе ООО «Новые технологии» общей площадью 50 м<sup>2</sup>. Выявлено, что внедренные составы обладают высокими прочностными и защитными свойствами. Экономический эффект от внедрения составил 184,6 рублей на 1 м<sup>2</sup> поверхности пола.

Генеральный директор  
 ООО «Новые технологии»



Н.М. Сигалов

Профессор кафедры «Технологии строительных материалов и деревообработки» ПГУАС,  
 д.т.н., доцент

В.А. Береговой

Директор НОЦ НТ МГСУ, д.т.н.,  
 профессор

Е.В. Королев

Инженер

Д.Г. Киселев