

ХАРЬКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

ОРЛОВСКИЙ КРИЙ ИГОРЕВИЧ
БЕТОНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЕРОЙ

05.23.05 - Строительные материалы и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Харьков - 1992

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00816859 (.)

Робота виконана во Львовському відділенні УКРСТРОМНИИПРОЕКТ

Офіційні опоненти:

Академик Академії інженерних наук України, доктор технічних наук, професор Вознесенський Віталій Анатолійович
доктор технічних наук, професор Елшин Ігорь Михайлович
доктор технічних наук, професор Чернявський Вячеслав Леонідович

Ведуче підприємство - Науково-дослідницький і проєктний інститут серної промисловості, г. Львів

Захист состоится "15" XII 1992 года в 14 час. на засіданні спеціалізованого ученого совета Д.068.33.01 при Харківському інженерно-будівельному інституті по адресу: 310002, Харків, ул. Сумська 40.

С дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці інститута.

Автореферат розіслан "10" XI 1992 г.

Учений секретар спеціалізованого ученого совета, д.т.н., професор

Ушеров-Маршак А.В.



ШБ 26.246

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Важнейшей задачей строительства является повышение эффективности, качества и долговечности бетонных и железобетонных изделий при максимальном снижении их материалоемкости, энергоемкости и затрат на их производство. Исследованиями установлено, что одним из наиболее эффективных способов повышения свойств и увеличения долговечности цементного бетона является его пропитка веществами, способными отверждаться в поровом пространстве бетона. Изменяя таким способом структуру бетона, можно получать новые композиционные материалы с заданными свойствами.

Существенным недостатком бетонов на основе портландцементов является необходимость длительного процесса формирования структуры, обусловленного гидратацией цемента и недостаточно высокая их коррозионная стойкость. Следовательно, разработка новых видов связующих с высокой коррозионной стойкостью и бетонов на их основе с использованием традиционных заполнителей, эффективных пропиточных веществ и композиций является актуальной научной проблемой.

Наиболее перспективным веществом, которое может быть использовано как в качестве эффективного пропиточного материала, так и связующего для изготовления бетонов является элементарная сера. Обладая эффективными пропиточными свойствами, расплав серы легко проникает в капиллярно-пористую структуру бетона. Застывая при охлаждении, сера уплотняет структуру, что приводит к повышению физико-механических и других свойств бетона, а обладая химической инертностью к большинству агрессивных сред, способствует повышению долговечности и коррозионной стойкости бетона. Благоприятные свойства серы, невысокая, по сравнению с мономерами, стоимость и токсичность, создают необходимые предпосылки для ее практического применения в технологии бетонов.

Цель диссертации - разработка новых технологических приемов, обеспечивающих создание модифицированных бетонов с повышенными физико-механическими свойствами и долговечностью на основе элементарной и модифицированной серы.

Настоящая диссертация является итогом исследований автора 1978...1991 гг., направленных на решение проблемы использования серы и серосодержащих отходов для создания новых видов коррозионно-стойких, долговечных бетонов и изделий на их основе.

Данное исследование - составная часть комплекса работ, выполненных согласно "Координационного плана научно-исследовательских работ и опытно-промышленного внедрения серных бетонов и цементных бетонов, пропитанных серой на 1985 г. и 1986...1990 гг.", утвержденного бывшим Госстроем СССР 13.05.1985 г. № 15-683 / шифр программы I.I.15.3 Госзаказ № 05-0074-87 /; в соответствии с планом НИР Львовского филиала НИО "Стройматериалы" темы: "Исследование структурообразования и свойств серных бетонов для разработки предложений по расчету и конструированию изделий из них" / гос.рег. № 01.86.007948 /, темы: "Разработать химически-стойкие плиты из серного бетона и внедрить их при устройстве полов помещения зарядной станции электропогрузчиков Одесского линолиумного завода "Большевик" / гос.рег. № 01.86.0079248 /; в соответствии с планом НИР Львовского политехнического института темы: "Исследование экономической эффективности и внедрения технологии пропитки бетонных и железобетонных изделий расплавом серы" / гос.рег. № 01.81.52002964 /; темы: "Исследование физико-механических свойств и экономической эффективности бетонов модифицированных серой" / гос.рег. № 01.86.0094763 / и темы: "Создание системы определения технико-экономических показателей, строительных конструкций и изделий" / гос.рег. № 01.86.0022425 /.

Научная новизна и значимость работы заключается в разработке научных основ технологии бетонов, модифицированных серой с позиций физико-химической механики полимеров, физической

химии поверхностных явлений, теории прочности композиционных материалов и механики разрушения твердых тел.

Разработана классификация и терминология бетонов, модифицированных серой и определено их место в общепринятой классификации П-бетонов. Классификация нашла признание в бывшем Союзе и за рубежом, в том числе при составлении совместных русско-английского и русско-японского терминологических словарей.

На базе анализа и изучения свойств серы различных модификаций, разработаны экспериментально-теоретические основы технологии новых композиционных пропиточных составов, мастик и бетонов с учетом совместимости компонентов по физическим, химическим, термическим и другим характеристикам. С использованием комплексных физико-химических исследований разработаны новые составы и способы получения коррозионно-стойких бетонов на основе полимерной серы, в том числе с применением методов радиационной химии.

Изучены структуры и процессы структурообразования, физико-механические, теплофизические и другие свойства, сформулированы основные положения технологии приготовления разработанных составов бетонов с применением различных добавок функционального назначения.

Рассмотрены процессы плавления серы, сушки и пропитки бетона при нормальных атмосферных условиях и с предварительным вакуумированием с позиций теории сушки капиллярно-пористых тел и многофазной фильтрации. Получены зависимости по оценке влагосодержания бетона в процессе сушки, продолжительности и качества пропитки. Разработаны методики прогнозирования технологических режимов пропитки и контроля прочности пропитанного серой бетона.

Изучена коррозионная стойкость разработанных составов полимерсерных мастик и бетонов, бетонов, пропитанных серой в различных средах. Предложены модели коррозии. Выполнены биохимические исследования долговечности. Сформулирована гипотеза биохимической стойкости бетонов модифицированных серой и разработаны способы ее повышения.

Научно обоснованы рациональные области применения в строительстве бетонов, модифицированных серой, с учетом долговечности и условий эксплуатации.

Основные положения, выносимые на защиту:

- научные основы технологии модифицирования цементных бетонов путем пропитки поровой структуры бетона серой и замены цементного вяжущего серным, с учетом потенциальных свойств серы в том числе в сочетании с добавками различного функционального назначения;
- результаты комплексных исследований структуры, структурообразования, технических свойств и долговечности цементных бетонов, пропитанных серой, и полимерсерных мастик и бетонов;
- модельные представления о механизме упрочнения цементного бетона при пропитке серой, разработанные на основе результатов комплексных исследований;
- результаты исследований химической и биохимической стойкости бетонов, пропитанных серой, и полимерсерных бетонов;
- модельные представления о процессах химической и биологической коррозии, разработанные на основе результатов исследований коррозионной стойкости;
- новые составы бетонов и пропиточных композиций / а.с. СССР №№ 771068, 779333, 876596, 973511, 1319500, 1520055 /;
- новые способы обработки бетонных изделий / а.с. СССР №№ 885229, 886442, 904286, 1205479, 1231823, 1288064 /;
- результаты исследований технологии изготовления бетонов, пропитанных серой, и полимерсерных бетонов и изделий на их основе, в том числе с применением серосодержащих отходов, с обоснованием параметров основных технологических процессов;
- результаты внедрения разработок в практику проектирования и строительства.

Практическое значение работы. На основании экспериментально-теоретических исследований разработаны основные технологические параметры и рекомендации по технологии изготовления полимерсерных бетонов и бетонов, пропитанных серой, с использованием местных строительных материалов и техногенных промышленных отходов.

Результаты исследований прошли в 1978...89 гг. опытную и опытно-промышленную проверки в производственных условиях заводов ЖБИ треста Дорстрой Львовской железной дороги, треста Облмежколхоздорстрой, ПО Львовжелезобетон, ПО Укрпластмасофурнитура.

Опытные и опытно-промышленные партии бетонных и железобетонных изделий - плит, сточных лотков, бордюрных камней, надоконных перемычек, блоков сенажных башен, тротуарных мостовых блоков, труб и других внедрены при строительных и ремонтных работах во Львовской, Закарпатской, Ивано-Франковской, Одесской областях Украины; Барановическом комбинате сенажных башен /Белоруссия/.

Результаты исследований использованы при разработке следующих проектов: установки по пропитке бетонных изделий расплавом серы; завода по пропитке строительных изделий расплавом серы в г.Крпаниси / Грузия / по заказу Минсельстроя Грузии в 1987 г.; линии по пропитке бетонных блоков для сенажных башен по заказу Госагропрома Белоруссии в 1988 г. на Барановическом комбинате сенажных башен; линии изготовления изделий из песчаного бетона с использованием безвибрационного /роликового/ уплотнения и обработки в расплаве серы по заказу Минсельстроя Казахстана в 1984 г. на базе УПТК треста "Чимкентсельстрой"; установки по обезвоживанию зольного отстоя по заказу Яворовского ПО "Сера"; цехов по производству строительных изделий из серного бетона по заказам ПО "Укрпластмасофурнитура", агрофирмы колхоза "Заря", колхоза "Ильича" и Яворовского ПО "Сера" в 1989...1991 гг. Проекты выполнялись: ППИ "Кавказгипропромсельстрой" /Тбилиси/, Львовским отделением УкрстромНИИпроект, ВНИПисера /Львов/, институтом Квгипропромсельстрой /Краснодар/, Львовским инженерным центром "Строй-

тель" при консультативном и непосредственном участии соискателя.

В 1989...91 гг. по этим проектам было осуществлено строительство опытного участка / завод "Полиэфир" / и трех цехов / агрофирма колхоз "Заря", колхоз "Ильича", Яворовское ПО "Сера" / по производству строительных изделий из серного бетона с использованием серосодержащих отходов и технической серы.

На основе результатов опытных и опытно-промышленных работ разработаны 18 инструктивных и нормативных документов: Инструкция к программе "Сага-1" расчета стоимости и трудоемкости изготовления сборных железобетонных конструкций на стадии проектирования, 1983; Рекомендации по определению экономической эффективности применения бетонных и железобетонных конструкций и изделий, пропитанных серой, 1985; Временная инструкция по технологии изготовления серных бетонов. РД.65.80-85, 1985; Временная инструкция по технологии пропитки древесины расплавом серы, 1985; Инструкция по технологии пропитки строительных материалов расплавом серы, 1986; ТУ И13-23-01-16-86 " Зола отстоя серы", 1986; Руководство по применению и технологии изготовления серных бетонов в строительстве, 1986; Временная инструкция по технологии изготовления серных бетонов, 1987; Инструкция по эксплуатации системы "Эффект" для расчета экономической эффективности от повышения качества и долговечности железобетонных конструкций зданий и сооружений, 1987; ВТУ 21 УССР 03-87. "Плиты серобетонные сборные", 1987; ТУ 17 УССР 46-03-2-88. "Плиты бетонные из отходов", 1988; Технические условия. "Камни бортовые из серного бетона", 1988; ТУ 10 МССР 029-10-88. "Серные композиционные коррозионно-стойкие материалы на основе отходов промышленности", 1988; ТУ И13-23-86-31-89. "Связующее для серных бетонов", 1989; Рекомендации по определению физико-механических характеристик бетоносерополимеров и расчету элементов на их основе, 1989; Технические условия. "Термопласт для разметки автодорог", 1990; Инструкция по технологии пропитки строительных материалов расп-

лавом серы, 1991; Технические условия. "Столбики направляющие сигнальные из тяжелого серого бетона", 1992; выпущены 3 проспекта ВДНХ СССР и 4 листка Львовского ЦНТИ Госплана Украины / 60 - 80; III - 85; 86 - 087; 88 - 261 /.

Апробация работ. Отдельные разделы диссертации заслушивались и обсуждались на секции по коррозии и спецбетонам научно-технического совета НИИЖБ / Москва, 1986 /; Ученом Совете НИИСМИ / Киев, 1987 /; секции бетона и железобетона и комитете по бетонам, модифицированном полимерами / Ленинград, 1986, 1989, 1991, 1992 /; научно-технических советах Львовского филиала НИИСМИ, 1986...1989 гг.

Отдельные результаты работы докладывались на УП Международном совещании по строительным материалам и силикатам, Веймар, 1979; II, III и IV Национальных конференциях по механике и технологии композиционных материалов, Варна, 1979, 1982, 1985; УП Международном конгрессе по применению полимеров в строительстве, Москва, 1992; УП Всесоюзной конференции: "Защита металлических и железобетонных конструкций от коррозии", Донецк, 1978; Всесоюзной конференции: "Повышение долговечности промышленных зданий и сооружений за счет применения полимербетонов", Ташкент, 1978; научно-техническом семинаре: "Исследования по применению отходов промышленности в производстве строительных материалов и состоянии их внедрения на предприятиях западных областей Украины", Львов, 1978; научно-техническом семинаре: "Пути экономии цемента в производстве бетонных и железобетонных конструкций", Львов, 1979; научно-техническом семинаре: "Использование отходов промышленности для производства строительных материалов", Львов, 1979; Всесоюзном совещании: "Перспективы повышения качества серы и расширения ее ассортимента", Новый Роздол, 1980; научно-технической конференции Криворожского горно-рудного института, Кривой Рог, 1980; научно-технической конференции: "Новые

композиционные материалы в строительстве", Саратов, 1981; семинаре передового опыта "Производство изделий полной заводской готовности, индустриальная отделка железобетонных изделий и конструкций", Ровно, 1981; координационном совещании по применению полимербетонов в строительстве, Москва, НИИЖБ, 1981; Всесоюзном совещании: "Пути повышения огнестойкости строительных материалов и конструкций", Москва, 1982; Всесоюзной конференции: "Защита от коррозии в химической промышленности", Черкассы, 1982; Всесоюзной конференции: "Теория, производство и применение искусственных строительных конгломератов", Владимир, 1982; УП Всесоюзной конференции: "Коррозия и первичная защита бетона", Ростов-на-Дону, 1983; IX Всесоюзной конференции по бетону и железобетону, Ташкент, 1983; научно-техническом семинаре: "Радиационная химия и технология мономеров и полимеров", Киев, 1983; конференции молодых ученых: "Проблемы химической технологии, структурообразования и овойства современных строительных материалов, Киев, 1983; школе-семинаре: "Полимербетоны-новые эффективные материалы", Ереван, 1983; совещании-семинаре: "Применение полимерных смол в бетоне и железобетоне", Ленинград, 1984; отраслевом научно-техническом семинаре: "Антикоррозионная защита строительных конструкций, оборудования, технологических трубопроводов, систем вентиляции и аспирации на калийных предприятиях", Калуш, 1984; Всесоюзной конференции: "Прогнозирование прочности и деформации бетона и железобетона на основе методов механики разрушения", Севастополь, 1984; координационном совещании: "Теория и практика формирования железобетонных изделий и конструкций", Москва, 1985; республиканской конференции: "Физико-химическая механика композиционных материалов", Киев, 1985; Всесоюзной конференции: "Комплексное и рациональное использование лесных ресурсов", Минск, 1985; Всесоюзной конференции по хемосинтезу, Москва, 1986; Международном симпозиуме: "Механика полимерных композиций", Прага, 1986; научно-техническом семинаре: "Технология изготовления фибробетонов и применение их в строительстве", Челябинск, 1986; XXX научно-технической конференции ВЭПИ, Москва, 1987; Республиканской конференции: "Разработка прогрессивных способов сушки

различных материалов и изделий", Черкассы, 1987; Всесоюзной конференции: "Новые формы, виды, модификации серы и серной продукции", Львов, 1988; научно-техническом семинаре: "Применение серы для улучшения свойств строительных материалов", Коканд, 1988; I Всесоюзном симпозиуме: "Механика и физика разрушения композиционных материалов и конструкций", Ужгород, 1988; Всесоюзной конференции: "Применение эффективных П-бетонов в машиностроении и строительстве", Вильнюс, 1989; I Всесоюзной конференции: "Применение серы и серосодержащих отходов в строительной индустрии", Новояворовск, 1990; Республиканской конференции: "Состояние и пути экономии цемента в строительстве", Ташкент, 1990; научно-техническом семинаре: "Пути повышения эффективности производства строительных материалов", Львов, 1990; Всесоюзной конференции: "Использование вторичных ресурсов и местных материалов в сельском строительстве", Челябинск, 1991.

Результаты разработок автора экспонировались в 1979...1986 гг. на ВДНХ СССР и отмечены серебряной и двумя бронзовыми медалями.

Экспериментальные исследования и внедрение результатов в практику строительной индустрии и строительства проводились автором самостоятельно и совместно с руководимыми им аспирантами и соискателями Р.Я.Лившой, Н.И.Мовчаном, Б.П.Ивашкевичем, П.П.Цибеленко, А.Д.Савчиком, И.В.Моргалем, С.А.Манзием, Л.Ф.Горским.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 118 статей, в том числе 2 обзора, и получено 12 авторских свидетельств на изобретения.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 482 страницах, включающих 89 таблиц, 169 рисунков и библиографию из 348 наименований. Состоит из 8 разделов, общих выводов и содержит 20 приложений на 47 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первом разделе диссертации рассматриваются вопросы повышения долговечности и улучшения свойств бетонов, предпосылки и состояние проблемы применения серы в строительстве.

По современным представлениям наиболее эффективным способом повышения долговечности бетона является получение плотной, непроницаемой для воды, агрессивных жидкостей и газов структуры, что достигается двумя основными путями: введением в бетон при изготовлении различных добавок и кольматацией капиллярно-пористого пространства различными веществами и композициями с последующим их отверждением.

Учитывая структурные особенности, свойства и функциональное назначение бетонов можно представить, что наиболее эффективными веществами для модифицирования бетонов являются такие, которые сочетают высокие вяжущие свойства с способностью проникать в пористую структуру бетона, т.е. удовлетворяющие следующим основным требованиям: высокой адгезией и инертностью к компонентам бетона и арматуре, хорошей смачиваемостью бетонной матрицы, низкой температурой плавления, высокой прочностью и твердостью при переходе из жидкой фазы в твердую; недефицитностью и нетоксичностью.

Анализ утя свойства твердой серы и ее расплава можно сделать вывод, что большинству требований она удовлетворяет и может успешно использоваться как в качестве термопластичного связующего, так и пропиточного материала. Проявляя высокие вяжущие свойства, сопротивляемость агрессивным воздействиям сред, сера обладает ценным свойством — способностью легко переходить в полимерное состояние. Это открывает широкие перспективы ее применения как неорганического полимера с более высокими характеристиками и долговечностью, чем ее кристаллические модификации и органические полимеры. Однако, являясь метастабильным аллотропом, с течением времени при нормальных температурах, она реверсирует с образованием циклических молекул. Следовательно, поиск веществ стабилизирующих серу в полимерном состоянии является важной научной задачей.

Преимущество полимерной серы перед кристаллической состоит в том, что она нерастворима, обладает повышенными адгезионными и инсектицидными свойствами, повышенной коррозионной стойкостью, характеризуется значительно меньшими внутренними напряжениями при переходе из вязко-жидкого состояния в твердое. Регулируя количество стабилизирующих и пластифицирующих добавок, можно направлено управлять свойствами расплава, получая при твердении материал с хрупкими или упруго-пластическими свойствами, характеризующийся широкой гаммой физико-механических показателей.

Основным недостатком серы является невысокая термо- и огнестойкость, вызванная низкой температурой плавления, а в случае использования кристаллической серы — высокая хрупкость и термоусадка. Введение в расплав различных структурообразующих наполнителей, пластификаторов и ингибиторов горения, способствует частичному устранению этих недостатков, что позволяет получить высококачественный бетон.

Разработка бетонов, модифицированных серой, выдвинула необходимость разработки терминологии и их логической классификации. Принимая за основу общепринятую классификацию П-бетонов, разработанную проф. В. В. Патуровым, в дополнение и развитие к ней была разработана терминология и классификация бетонов, модифицированных серой, по которой эти материалы отнесены к группе бетонов на неорганических полимерсах.

Методологической основой создания новых видов бетонов послужил принцип совместимости физических и химических свойств связующего, наполнителей, заполнителей и добавок для разработки оптимальных составов и технологии производства. На основании этого принципа регламентируются требования к составу и свойствам связующего и пропиточного материала в зависимости от состава и свойств минеральных материалов или характеристик бетонной матрицы.

Анализ отечественных и зарубежных исследований показывает, что пропитка цементных бетонов серой является более эффективным способом

повышения физико-механических свойств бетонов, обеспечивающих высокую коррозионную стойкость, по сравнению с известными. Однако, отсутствие данных о длительной прочности и деформативности, коррозионной стойкости в различных средах, биохимической стойкости, рекомендаций по расчету и проектированию конструкций не позволяет широко применять такую технологию в строительной индустрии и в практике строительства.

За рубежом разработан и применяется фирмами ряд высокоэффективных составов серных мастик, бетонов и пропиточных композиций. Однако, они, как правило, запатентованы, сведения о них носят рекламный характер и составы практически не воспроизводимы.

Серные мастики и бетоны в практике строительства известны значительно раньше, чем бетоны, пропитанные серой. Однако, целый ряд вопросов, связанных с технологией их изготовления, исследованием свойств, конструированием и расчетом конструкций на их основе, остается не изученными.

Учитывая темпы роста производства серы, особенно попутной, всевозрастающие требования экологии и необходимость использования отходов промышленности в настоящее время сложились благоприятные условия для организации промышленного производства полимерсерных бетонов и бетонов, пропитанных серой, как специальных видов бетонов, предназначенных для изделий и конструкций повышенной коррозионной стойкости и долговечности.

Во втором разделе диссертации рассмотрены вопросы модифицирования серы, структура и свойства полимерсерных мастик.

При рассмотрении надмолекулярной структуры полимерной серы установлено, что из расплава, в зависимости от температурно-временной предистории, может быть получен ряд твердых аллотропных модификаций серы с различным соотношением, содержащих 3 вида структур; кристаллическую, состоящую из циклооктасеры, активных аллотропических разновидностей и полимерной. Полимерная сера является аморфным, слабо кристаллизующимся в обычных условиях полимером, кристаллизация которого подчиняется общим законам кристаллизации гибкоцепных полимеров,

Прямыми механическими испытаниями установлено, что изменение прочности серы зависит от количественного перераспределения во времени аллотропических модификаций $S_{\alpha}, S_{\beta}, S_{\mu}$. Так, снижение прочности на растяжение является результатом количественного снижения S_{μ} и перехода S_{β} в S_{α} ; увеличение прочности на сжатие - перехода S_{μ} в S_{α} , что сказывается на повышении упругих свойств серы. Таким образом, можно констатировать, что кристаллические и аморфные модификации серы имеют резко противоположные характеристики прочности и деформативности. Это позволяет рассматривать ее расплав как 2-х фазную систему, состоящую из 2-х подсистем. По теории прочности композиционных материалов в такой системе под действием нагрузок компонент с более низким модулем упругости /полимерная форма/ растягиваясь, деформируется и перераспределяет напряжения на более высокомолекулярный компонент /кристаллические модификации/, что и объясняет повышение прочности затвердевших расплавов при резком охлаждении.

Установлено, что степень полимеризации серы в расплаве можно регулировать температурой, продолжительностью нагрева, видом и количеством стабилизатора. Получение полимерной серы 100 % содержания в расплаве - энерго- и трудоемкий химический процесс. С целью получения эффективного модифицированного серного связующего, как показали исследования, достаточно получить материал с частичным содержанием полимерной модификации. В этом случае следует рассматривать затвердевшую серу как композиционно неоднородный материал, в котором кристаллические аллотропы выполняют роль структурообразующего наполнителя, а полимерные - связующего.

Рассмотрены теоретические основы процесса полимеризации серы, способы получения и стабилизации полимерной серы. Оценкой эффективности воздействия стабилизаторов является скорость кристаллизации полимерной серы. Поэтому при выборе наиболее перспективных веществ при разработке технологии модифицирования серы была изучена кинети-

ка кристаллизации полимерной серы, модифицированной рядом веществ. Анализ результатов показал, что немодифицированная сера кристаллизуется полностью, достигая равновесной степени кристалличности в течение 20 ч. Наиболее эффективными модификаторами, снижающими скорость кристаллизации /степень равновесной кристалличности $X=0,2...0,35$ /, оказались дициклопентадиен, фосфор и продукты мойки бензола. Изучены условия протекания процесса сополимеризации серы в системах сера+дициклопентадиен и сера+фосфор и изменения физико-механических характеристик затвердевшего продукта. Установлена дополнительная иницирующая роль в процессе полимеризации йода. Проведенные исследования позволили разработать эффективные составы серных мастик и пропиточных композиций, защищенных авторскими свидетельствами. Разработан новый способ стабилизации полимерной серы /а.с. №1205479/ с помощью ионизирующего излучения, исключая применение химических модификаторов.

Наиболее простым способом модифицирования серы является механический, т.е. модифицирование 2-го рода, связанное с изменением структуры серы в результате искусственного увеличения центров кристаллизации, что достигается путем наполнения расплава серы тонкодисперсными инертными наполнителями, которые играют роль зародышей кристаллов, размер которых зависит от удельной поверхности наполнителя. Рассматривая серу как основу серного связующего - мастики, последняя в свою очередь является основой структуры бетона, представляя ее микроструктурный уровень. Важнейшим компонентом мастики является наполнитель, введение которого снижает расход серы и способствует изменению структуры и всех свойств мастики.

С целью оптимизации структуры мастик исследовано влияние дисперсности, степени наполнения и вида наполнителя на плотность, удобоукладываемость и прочность мастики. В качестве наполнителя использовались: кварцевая мука, молотый известняк, зола уноса с удельной поверхностью $1500...6500 \text{ см}^2/\text{г}$. Установлены основные закономерности изменения прочности мастики в зависимости от степени наполнения и удельной поверх-

ности наполнителя. Уменьшение размеров кристаллов серы обуславливает не только увеличение прочности мастики, формирование оптимальной толщины пленки вокруг наполнителя, но и образование более высоких интегральных адгезионных связей серы с поверхностью наполнителя. Все эти факторы, неразрывно связанные между собой, объясняют значительное увеличение прочности при оптимальной степени наполнения. Установлено, что форма и характер поверхности наполнителя оказывают значительное влияние на прочность мастики, что объясняется изменением адгезионных связей между серой и поверхностью наполнителя.

На основании термодинамических расчетов, рентгенофазового и термографического анализов показано, что модифицирование серы механическим способом не приводит к образованию химических связей между серой и наполнителями. Следовательно, абсолютная величина прочности мастик является функцией степени наполнения, величины удельной поверхности, прочности и характера поверхности наполнителей. Это подтверждается петрографическими и электронно-микроскопическими исследованиями. Исследование прочности и деформативности мастики проводили с помощью тензометрической автоматической установки в комплексе с ЗЭМ по специально разработанной программе "Призма". Показано, что все прочностные характеристики мастик зависят от содержания серы. Максимум достигается при содержании серы по массе 30...35 %; с увеличением удельной поверхности наполнителя и содержания серы модуль упругости имеет тенденцию к снижению.

Наполнение расплава серы при минимальной вязкости приводит к ухудшению удобоукладываемости смеси. В смесь вовлекается некоторое количество воздуха, которое нежелательно для процессов структурообразования мастики. Поэтому введением в расплав пластификаторов можно получить дополнительный эффект модифицирования. В качестве пластификаторов в исследованиях использовались: нафталин, йод и тальк. Установлены механизмы действия пластификаторов, приводящие к снижению удобоукладываемости смеси, снижению водопоглощения и деформаций на-

АНС им. В. Стефанова
АН УРСР

бухания. Это объясняется не только увеличением адгезии расплава и наполнителя, но и значительным снижением внутренних напряжений, возникающих при твердении мастики.

В процессе остывания и твердения мастики возникают внутренние термоусадочные напряжения, приводящие к деструктивным изменениям в структуре. Измерение напряжений непосредственно при твердении мастики производилось с помощью магнито-упругих кольцевых датчиков. Установлено, что введение в мастику добавок, которые понижают модуль упругости и стабилизаторов полимерного состояния серы способствует снижению термоусадочных напряжений. Получены зависимости для определения объемной и линейной термоусадки мастики.

Изучено влияние температурной предистории и возраста образцов, структуры серы, наполнителей и различных добавок на величину температурного коэффициента линейного расширения /ТКЛР/. Установлено, что наибольшие значения ТКЛР характерны для немодифицированной серы и по мере наполнения величина ТКЛР снижается. Комплексное модифицирование серы механическим и химическим способами значительно снижает величину ТКЛР мастики.

Различия в ТКЛР серы и наполнителей при циклических воздействиях температур приводит к высоким внутренним напряжениям в мастике различных по знакам. С целью исследования закономерностей развития температурных напряжений были проведены варианты расчеты радиальных и тангенциальных напряжений, возникающих при нагревании и охлаждении мастики на основании решения Ляме. Расчеты, выполненные на ЭВМ показали, что уже при изменении температуры на 20°C в системе возникают значительные напряжения, которые могут при достижении определенной температуры превзойти предел прочности на растяжение. Величина напряжений зависят от размера частиц наполнителя и различия в величине ТКЛР серы и наполнителя. Расчеты и анализ позволили установить параметры размеров частиц наполнителя и толщины серных пленок при которых обеспечивается

достаточная трещиностойкость мастики при циклически повторяющихся температурных воздействиях. Критерием трещиностойкости мастики является условие

$$R_{bt} \geq \frac{\sigma_r (1 - \nu)}{E_b \alpha}, \quad (1)$$

где σ_r - радиальные растягивающие напряжения при нагреве, МПа; ν - коэффициент Пуассона; α - коэффициент линейного температурного расширения мастики, $^{\circ}\text{C}^{-1}$, в изучаемом интервале температур.

Учитывая технологические особенности формирования изделий на основе серной мастики /жесткость смеси, ее удобоукладываемость, жизнеспособность/, а также физико-механические характеристики, оптимальным составом мастики на кварцевой муке является состав с соотношением сера:наполнитель = 1:2. При таком соотношении предел прочности мастики на осевое растяжение будет обеспечивать ее трещиностойкость в интервале 20...80 $^{\circ}\text{C}$, для оценки которой может быть использован критерий (1). Установлено, что с увеличением степени наполнения мастики величина радиальных напряжений значительно снижается, что повышает температурную трещиностойкость.

В третьем разделе рассмотрены вопросы структуры, свойства и основы технологии полимерсерных бетонов, а также вопросы токсичности их производства и эксплуатации.

Повышенная хрупкость серы и ее склонность к деструкции при температурных колебаниях в результате анизотропных переходов обусловили необходимость разработки теоретических предпосылок структурообразования и способов повышения долговечности серных бетонов. Исследования показали, что физико-механические свойства и долговечность серных бетонов находятся в прямой зависимости от свойств серы, определяются видом наполнителей и заполнителей, их гранулометрией, технологией изготовления.

По аналогии с полимербетонами выделены 3 основные структуры: микроструктура серной мастики, мезоструктура и макроструктура серного бетона. Электронной микроскопией выявлены общие закономерности

структурообразования серни бетонов и полимербетонов, что позволило разработать основы теории структурообразования и методику подбора оптимальных составов бетонов, модифицированных добавками различного функционального назначения. Основными факторами, влияющими на прочностные и технологические свойства серного бетона являются: соотношение между серой и наполнителем, количество мелкого и крупного заполнителей, удельная поверхность наполнителя, модуль крупности песка.

При выборе оптимальных соотношений компонентов бетона использовался метод математического планирования экспериментов с реализацией рототабельного плана 2-го порядка типа 2. Для серии экспериментов были выбраны 5 факторов: соотношение серы и наполнителя; соотношение песка и серы; то же, щебня и серы; удельная поверхность наполнителя и модуль крупности песка. Оценку коэффициентов регрессии производили по критерию Стьюдента, проверку математической модели на адекватность — по критерию Фишера. Вычисление коэффициентов регрессии, их статистический анализ и проверку адекватности моделей проводили на ЭВМ по составленной программе "3UM". Выходными параметрами являлись прочность при сжатии и на растяжение при изгибе:

$$R_b = 51,94 + 5,65X_3 + 3,64X_4 + 1,83X_5 ; \quad (2)$$

$$R_{b, \text{тб}} = 8,87 + 0,83X_1 + 0,54X_2 + 0,43X_3 + 0,64X_4 ; \quad (3)$$

$$\text{где } X_1 = \frac{H; S - 1,5}{0,5} ; \quad X_2 = \frac{Ш; S - 1,5}{0,5} ; \quad X_3 = Ш; S - 2 ; \quad X_4 = \frac{S_H - 3000}{1500}$$

На основании экспериментально-теоретических предпосылок и прямых испытаний влияния наполнителей и заполнителей на формирование структуры серного бетона предложены зависимости для прогнозирования прочности при сжатии. Установлено, что увеличение модуля крупности щебня приводит к увеличению его содержания в смеси и к снижению расхода серы. При правильно подобранном составе расход серы составляет не более 10...12 %. С учетом наличия местных материалов были разработаны оптимальные составы мелкозернистого песчаного и крупнозернистого серных бетонов и изучены их основные свойства.

С целью получения бетона повышенной плотности и прочности было изучено влияние пригруза в процессе уплотнения смеси. Установлено, что оптимальная величина пригруза составляет 500 г/см^2 . При этом прочность бетона на сжатие достигала 79 МПа. Применение пригруза позволяет до минимума снизить расход серы, т.е. формировать жесткие смеси. Серный бетон с использованием химического способа модифицирования серы, в зависимости от вида модификатора, его содержания, температурно-временных режимов приготовления мастики, может характеризоваться различными прочностными и деформативными свойствами. В диссертации это показано на примере модифицирования серы дихлорпентадиеном. В отличие от обычных бетонов полимерсерные в процессе остывания проявляют температурные и усадочные деформации. Величина этих деформаций зависит от степени наполнения и дисперсности наполнителя, содержания заполнителей; продолжительность и характер протекания деформаций — от температурной предистории, содержания серы, ее аллотропного состояния, массивности образцов и температурно-влажностных условий. Установлено, что длительная прочность после завершения усадочных деформаций ненагруженных образцов в нормальных условиях практически не изменяется. Причиной усадочных деформаций являются процессы перекристаллизации серы из одной аллотропной формы в другую.

Результаты испытаний на ползучесть и длительную прочность показали, что деформации ползучести носят затухающий характер. Величина деформаций зависит от содержания серы и с ее увеличением возрастает. По абсолютной величине при равных условиях ползучесть серного бетона в 1,5...2 раза меньше ползучести обычного бетона. По длительной прочности серный бетон без модифицирующих химических добавок близок к высокопрочным тяжелым цементным бетонам.

Исследование температурных деформаций серного бетона показало, что величина КЛТР снижается при введении в мастику заполнителей и достигает значений, сопоставимых с цементными бетонами. Установлено, что КЛТР в диапазоне $+28...+46^\circ\text{C}$ изменяется пропорционально содер-

жанию серы в бетоне и для ее прогнозирования предложены зависимости. При снижении температуры КЛТР снижается.

Задачей теплофизических исследований являлось изучение комплекса характеристик серы, мастики и бетона: теплопроводности, удельной теплоемкости, температуропроводности, тепловой активности и теплоусвоения. Комплекс характеристик определялся на установке ИТСМ-1. Сравнение теплофизических характеристик серных тяжелых и легких бетонов с цементными показывает, что коэффициенты теплопроводности и теплоусвоения серных бетонов ниже, что свидетельствует о повышенных теплоизолирующих свойствах. Теплоинерционные свойства характеризуются температуропроводностью и тепловой активностью. По этим показателям серный бетон также отличается от цементного, что сказывается на термостабильности и термостойкости материала. Снижение коэффициента теплопроводности и улучшение теплотехнических характеристик можно достигнуть за счет модифицирования серы добавками в результате действия которых происходит поризация мастики. В диссертации этот процесс рассмотрен на примере действия гексахлорпараксилола /а.с. I520055/

Раздел заканчивается рассмотрением вопросов особенности технологии производства мастик и бетонов, изделий на их основе. Приведены принципиальные технологические схемы, методика подбора рабочих составов, состояние вопроса токсикологической безопасности при производстве и эксплуатации изделий. Проведенные исследования показали, что загрязнение воздушной среды рабочей зоны производственных помещений сернистыми соединениями находится значительно ниже допустимого нормами. Газохроматографические исследования позволили сделать вывод, что разработанные составы бетонов при обычных температурах химически стабильны и выделяют в воздушную среду вредных примесей,

Четвертый раздел диссертации посвящен долговечности и коррозионной стойкости серных бетонов.

Изучены вопросы набухания серных бетонов в воде. Показана роль наполнителей, технологии помола, содержания глинистых примесей на

величину деформаций набухания. Для снижения деформаций рекомендуется ограничить содержание глинистых примесей в материалах 3 %. Модифицирование серы химическими добавками, например дициклопентадиеном, дополнительно снижает /почти вдвое/ деформации набухания в результате пластифицирования серы и повышения плотности структуры бетона.

Поскольку структура серного бетона характеризуется замкнутой пористостью и высокой плотностью, а сама сера гидрофобна, морозостойкость бетона не вызывает особых опасений. Однако, исследования показали, что высокую морозостойкость серного бетона можно получить только при правильно подобранном составе и введении пластификаторов и стабилизаторов, поскольку кристаллическая сера имеет высокий КЛТР, что является причиной возникновения высоких внутренних напряжений в результате температурных перепадов.

Истираемость серного бетона зависит от вида, количества и granulometрии заполнителей, удельного содержания серной мастики и ее модифицированного состояния. Испытания бетона на истираемость показали, что его истираемость сопоставима с истираемостью цементного бетона; модифицирование серы повышает износостойкость серного бетона на 12...55 % в зависимости от вида модификатора, что связано повышением прочности на растяжение и увеличением сцепления между компонентами бетона.

Испытание бетона на выносливость производилось на вибрационной установке. Коэффициент выносливости модифицированного серного бетона оказался на 30 % выше предела выносливости немодифицированного и составил 0,52, что практически сопоставимо с коэффициентом выносливости для тяжелого цементного бетона. Это объясняется пониженным модулем упругости и повышенным пределом прочности на растяжение при изгибе. Модифицирование серы приводит к снижению внутренних напряжений и уменьшению количества перенапряженных микрообластей в структуре бетона, что повышает предел выносливости серного бетона.

Исследования термостойкости серного бетона показали, что с по-

вышением температуры от 20 до 77 °С прочность серного бетона аномально растет, а затем, достигая при 90 °С начальной прочности, начинает резко снижаться. Это предопределило температурный предел эксплуатации таких бетонов, составляющий 80 °С. Аномальное изменение прочности бетона в области температур 20...80 °С можно объяснить процессами перекристаллизации серы и температурной предисторией расплава. Снижение прочности при 77 °С происходит в результате резкого повышения объемного расширения серы и объясняется как плавление первого рода. Установлено, что модифицированием серы можно в 1,7...4,4 раза повысить термостойкость серных мастик и бетонов. Что касается термостабильности серных бетонов при пониженных температурах, то они ведут себя как термопластичные полимеры прочность которых повышается прямопропорционально снижению температуры. Установлено, что с понижением температуры прочность серного бетона увеличивается примерно на 20 %, это представляет значительный интерес при изучении вопроса эксплуатации изделий в условиях отрицательных температур.

Исследование влияния различных антипиренов и добавок на снижение горючести серы показало, что исследованные составы, хотя и способствуют снижению горючести, но относятся к горючим с величиной кислородного индекса менее 21. Положительный эффект получен при введении в расплав гексабромбутена /5%/. Введение в расплав серы минеральных наполнителей способствует снижению горючести мастики. Потеря массы образцов при испытании по методу "керамической трубы" находится в прямой зависимости от содержания наполнителя и с увеличением снижается. Введение в бетон гексабромбутена переводит его в группу материалов не распространяющих пламя по поверхности и трудногораемых. При отсутствии возможности или неэффективности модифицирования серы, изделия из серного бетона могут быть эффективно защищены от действия огня огнезащитными вспучивающимися покрытиями / а.с. 779333, 885119 /. По сравнению с полимерными материалами, серные бетоны занимают последнее место по дымообразованию, а время до достижения максимального количества дыма значительно больше, что

также является положительным фактором.

Коррозионная стойкость серных мастик и бетонов определялась по изменению массы, внешнего вида и прочностных характеристик опытных образцов при воздействии жидких агрессивных сред в соответствии с методикой испытаний полимербетонов. Коэффициент химической стойкости определяли по изменению прочности на сжатие и растяжение при изгибе после 30, 60, 90, 180, 270 и 360 суток экспозиции в следующих средах: в 5 и 15 %-ных растворах Na_2SO_4 , MgSO_4 и в условиях сред, характерных для предприятий калийной промышленности/менитовый, карналитовый и сильвинитовый щелока/, 5 и 20 %-ных растворах NaOH , 5 и 20 %-ных растворах серной и уксусной кислот.

Коэффициент химической стойкости серного бетона не содержащего глинистых примесей после 360 суток экспонирования в солевых средах находился в пределах 0,93...0,97. Согласно ГОСТ 25881-83 такой бетон классифицируется как высокосолестойкий. Показано, что природа солевых растворов и их концентрация оказывает влияние на солестойкость серного бетона. Солестойкость серного бетона находится в прямопропорциональной зависимости от содержания глинистых и пылевидных примесей, допустимое содержание которых следует ограничивать 3 %. Серный бетон характеризуется отсутствием развитой капиллярно-пористой структуры, характер пор замкнутый, они, в основном, единичны, не сообщаются друг с другом. Такой характер пористости не способствует кристаллизации солей при создании условий капиллярного подсоса. Снижение прочности серного бетона в условиях попеременного увлажнения раствором на с1 10 %-ной концентрации и высушивания объясняется физико-механическими процессами кристаллизации и перекристаллизации солей, расклинивающим действием воды и колебанием температуры. Предложена физико-химическая модель солестойкости серного бетона согласно которой коррозионные процессы в растворах солей классифицируются на 3 вида. I вид коррозионных процессов вызывается влиянием воды и связанным с ней адсорбционным снижением прочности. С по-

вышением концентрации солей" эти процессы затухают. II вид коррозии протекает в результате выщелачивания серы в присутствии ионов щелочных металлов. Этот вид коррозии протекает более интенсивно в растворах низких концентраций солей. III вид коррозионных процессов вызывается образованием кристаллов солей и их ростом в форме кристаллогидратов в дефектах структуры бетона, что вызывает значительные давления, однако характер структуры серного бетона значительно снижает интенсивность этих процессов.

На щелоче- и кислотостойкость серного бетона большое влияние оказывает модификация серы, вид наполнителей и заполнителей. Снижение щелочестойкости серных бетонов происходит за счет постепенного "выщелачивания" серы как связующего из структуры в результате обменной химической реакции: $2S + 4NaOH \xrightarrow{H_2O} Na_2S + Na_2SO_4 + H_2O$. Интенсивность процесса разрушения тем выше, чем выше ионная сила раствора щелочи. Наиболее щелочестойкими оказались бетоны, изготовленные с применением золы уноса и гранитного щебня, что обусловлено химической инертностью золы, хотя взаимодействие серы с ионами натрия имеет место и коэффициент химической стойкости со временем снижается. Величина $K_{X.C}$ в растворах щелочи составляла 0,71...0,73. Высокая кислотостойкость отмечена для бетонов, изготовленных как на золе уноса, так и на кварцевой муке / $K_{X.C} = 0,87...0,89$ для H_2SO_4 и $K_{X.C} = 0,91$ для уксусной кислоты/. При модифицировании серы химическим способом, химическая стойкость серного бетона увеличивается в результате присутствия полимерной нерастворимой серы. На основании проведенных исследований и обобщения данных других авторов установлены наиболее типичные среды, в которых серная мастика и бетон имеют высокую коррозионную стойкость.

В пятом разделе рассмотрены основы технологии бетонов, пропитанных расплавом серы. Показано, что интенсивность и качество пропитки цементных бетонов зависит от количества и характера эффективных пор и капилляров в бетонной матрице, а также наличия в них влаги. Пропитка бетонных изделий серой может производиться при повышенном или нормальном

давлении, с предварительным вакуумированием и без. Выбор способа пропитки определяется поставленной задачей: полная, частичная или поверхностная; а также технико-экономическими показателями: трудоемкостью, энергоемкостью и продолжительностью процесса. Рассмотрены 2 способа пропитки бетона: "сухой" и "мокрый". Первый предусматривает предварительную сушку бетона до минимальной остаточной влажности, второй ее исключает. Сделан вывод, что наиболее простым способом является пропитка при атмосферном давлении. Предварительное вакуумирование перед пропиткой является эффективным способом сокращения продолжительности пропитки.

Установлено, что сушка бетона является важным процессом от которого зависит качество изделий. На основании анализа процессов структурообразования бетонов, форм и энергии связи влаги, оптимизация сушки бетона с последующей пропиткой рассматривается с учетом ее проведения в кратчайшие сроки при исключении и сведении к минимуму деструктивных явлений в бетоне. Макрокинетика сушки бетона исследовалась с позиций теории сушки А.В.Лыкова при конвективном способе в специально сконструированной камере. Изучено влияние параметров сушильного агента, массивности изделий и состава бетона на кинетику сушки; скорости подъема температуры на прочность исходной матрицы. Экспериментально установлено, что процесс сушки бетона протекает неравномерно и условно может быть разделен на 4 этапа: прогрев бетона до заданной температуры; сушка при постоянной скорости; период резкого падения скорости сушки и достижения поверхностью бетона температуры агента сушки; сушка при медленно-падающей скорости. Экспериментально установлены оптимальные режимы сушки бетона с различным В/Ц. Рассмотрен общий механизм массопереноса при сушке бетона. Проведена оценка остаточной влажности в процессе одномерной сушки с учетом явлений массопереноса, характеризуемая функциональной зависимостью:

$$w(t) = \int w(t, x) dx, \quad (4)$$

где v - объем изделия; w - влагосодержание в единице элементарного физического объема в момент времени t . Получена оценочная зависимость общего влагосодержания в момент времени t через начальные, линейные размеры изделия, коэффициент диффузии и другие параметры вида:

$$W(t) \leq W_0 \left[\exp(-bt) - \frac{b \varphi_0}{\lambda^2 / 12 (a-b)} \exp(-bt) - \exp(-\lambda^2 / 12 at) \right]. \quad (5)$$

Процесс капиллярной пропитки бетона серой рассмотрен с позиций теории многофазной фильтрации как характерный процесс нестационарного течения жидкости в частично насыщенной пористой среде. Рассмотрены общие принципы пропитки бетона; выведены общие дифференциальные уравнения радиальной пропитки бетонного шара и открытой цилиндрической трубы; исследовано влияние граничных условий на образование конечного фронта пропитки. Полученная закономерность изменения насыщенности в любой момент времени позволяет прогнозировать количество поглощенной бетоном серы и время пропитки как при нормальном давлении, так и с учетом предварительного вакуумирования, в частности для шара, имеет вид:

$$t_k = \frac{1}{12} \frac{Rm(\bar{F}_0)^2}{K(H/R + P_0/fR)} \cdot \frac{n^2}{n-1} \cdot \left(\frac{K_2}{K_1} \right) \cdot \left(\frac{\mu_0}{C_1} \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (6)$$

Принятая модель процесса пропитки экспериментально проверена при изучении кинетики серопоглощения на образцах различной формы и позволяет решать двумерные задачи пропитки изделий, погруженных в расплав серы на различную глубину. Установлено, что время окончательной пропитки находится в сложной нелинейной зависимости от проницаемости, капиллярного давления, глубины погружения, остаточного давления и физических свойств серы /вязкости, плотности, краевого угла смачивания.

Исследована кинетика пропитки различных видов бетона при нормальном давлении и с предварительным вакуумированием при остаточном давлении 0,02...0,1 МПа. Установлено, что предварительное вакуумирование бетона существенно увеличивает скорость пропитки и способствует более полному насыщению матрицы, повышая ее физико-механические характерис-

тики. При изучении процесса пропитки использовано рототабельное центральное композиционное планирование экспериментов. Исследовано взаимное влияние следующих параметров: величины серопоглощения, глубины пропитки, величины остаточного давления в порах бетона, скорости и продолжительности пропитки. Получены уравнения, позволяющие количественно оценить влияние различных технологических факторов на процесс пропитки, например для прогнозирования глубины пропитки:

$$h = 28,3 - 11,8C - 1,6 \frac{P}{D} - 6,3 \tau - 102P_0 + 6,81g\tau \quad (7)$$

Для оперативного управления процессами пропитки разработана методика прогнозирования глубины, продолжительности и прочности изделий в любой момент времени, основанная на контроле степени заполнения пор бетона серой β_p , которую определяют в зависимости от объемной концентрации серы и начальной пористости бетона. Для определения β_p разработаны номограммы для различных видов бетона в зависимости от способа пропитки /"сухой" или "мокрый"/ при нормальном давлении и при пропитке с предварительным вакуумированием.

Шестой раздел содержит исследования структуры и свойств бетонов, пропитанных серой. Электронно-микроскопические исследования, выполненные на сканирующем микроскопе "JSM-25"/Япония/, показали, что пропитка бетона на всех уровнях в значительной мере изменяет структуру материала матрицы. Наряду с заполнением эффективных пор и капилляров, пропитка благоприятно изменяет структуру контактной зоны цементного камня с заполнителями, при этом пористость значительно снижается. Это подтверждено петрографическими исследованиями шлифов, включая качественную и количественную оценки, а также исследованием состояния и микротвердости контактной зоны цементного камня и заполнителей. Петрографическими исследованиями установлено, что пропитка уменьшает суммарную пористость, изменяя форму и характер распределения пор. В результате их коагуляции серой и продуктами ее взаимодействия с цементным камнем происходит уплотнение и повышение проч-

туры матрицы. Характер изменения мезопористости изучался методом капиллярной конденсации на вакуумной сорбционной установке /НИИЖБ/ путем наблюдения за изменением равновесной влажности и построением изотерм десорбции. Опыты позволили достаточно полно оценить картину распределения мезопор в цементном камне до и после пропитки серой, составляющих большую часть суммарной пористости.

Исследование изменения дифференциальной пористости цементно-песчаного раствора до и после пропитки методом ртутной порометрии показало ее снижение в 8 раз, однако наличие оставшихся незаполненных мезо- и макропор свидетельствует о том, что пространство в гидратных фазах цементного камня при пропитке в нормальных условиях заполняется не полностью. Более высокая степень пропитки достигается при предварительном вакуумировании. Для обоснования сроков пропитки бетона готовых изделий изучено влияние возраста бетона на пористость. Установлено существенное снижение пористости бетона в первые 90 суток /65...83 % от общей/, после чего снижение пористости незначительно /17...35 % / и практического значения для эффективности пропитки не имеет.

Изучение изменения микротвердости проводилось на полированных шлифах микротвердомером ПМТ-3. Установлено, что пропитка снижает микротвердость гидратированной массы цементного камня как в объеме, так и в контактной зоне. Объясняется это тем, что новообразования и сера имеют значительно меньшую микротвердость, чем гидратированная масса.

Прямыми испытаниями установлено, что пропитка бетонов увеличивает их плотность, механическую прочность, модуль упругости, находящиеся в прямой зависимости от рассмотренных выше факторов. Установлены коэффициенты упрочнения матрицы в зависимости от начальной прочности, способа и технологических режимов пропитки для различных видов бетонов. Получены уравнения, позволяющие прогнозировать прочность и коэффициенты упрочнения матрицы в зависимости от технологических факторов и состава бетона.

Результаты исследований подтвердили наличие взаимосвязи между структурой, способом пропитки, степенью заполнения бетона серой и прочностью. Прогнозирование прочности бетона, пропитанного серой при сжатии можно производить по формуле:

$$R_{m,im} = R_m (I + \beta_I \beta_p + \beta_2 C - \beta_3 \omega_c)^{-I}, \quad (8)$$

где R_m - кубиковая прочность исходного бетона; C - объемная концентрация цементного теста; ω_c - водоцементное отношение; $\beta_I, \beta_2, \beta_3$ - эмпирические коэффициенты, принимаемые в зависимости от способа пропитки и класса исходного бетона.

Для прогнозирования прочности бетона при растяжении предложена зависимость вида:

$$R_{bt,im} = K_b \int_p R_{m,im}^{2/3}, \quad (9)$$

где K_b, \int_p - эмпирические коэффициенты, зависящие от вида бетона и способа пропитки.

Установлено, что пропитка повышает начальный модуль упругости бетона матрицы. Линейная зависимость между напряжениями и деформациями сохраняется до значений 75...90 % от разрушающей нагрузки и поведение бетона, пропитанного кристаллической серой, близко по характеру к поведению высокопрочных цементных бетонов и полимерсерных бетонов. Получены полные диаграммы сжатия и растяжения, величины коэффициентов Пуассона, упругости, пластичности, предельной сжимаемости и растяжимости.

Сопоставление опытных и расчетных значений модулей упругости в зависимости от призмочной прочности показало, что между ними существует взаимосвязь, которую можно выразить для бетона, пропитанного полимерной серой, зависимостью:

$$R_{b,im} = E_b \left[0,8 \frac{E_b}{E_{b,im}} - 0,8 \left(\frac{E_{b,im}}{E_b} \right)^2 + \left(\frac{E_{b,im}}{E_b} \right)^3 \right]; \quad (10)$$

при пропитке бетона, кристаллической серой, учитывая повышенный модуль упругости и более хрупкое разрушение, зависимость имеет вид:

$$\frac{R_{b,im}}{R_b} = 1,45 \left(\frac{E_{b,im}}{E_b} \right). \quad (11)$$

Модифицирование расплава серы по технологии, защищенной а.с. № 771068, 779333, 973511 показало, что полимеризация серы позволяет повысить прочностные характеристики бетона, пропитанного кристаллической серой. Величина увеличения прочности зависит от вида стабилизатора, его содержания, времени и способа пропитки, начальной прочности бетона.

Предварительное вакуумирование бетона перед пропиткой существенно влияет на увеличение коэффициента упрочнения бетона. Уменьшение давления в поровом пространстве бетона способствует возрастанию скорости проникновения серы в бетон и более полному заполнению пор и капилляров серой. При этом прочность на сжатие и на растяжение при изгибе бетона, пропитанного серой, при остаточном давлении в поровом пространстве 0,01 МПа, возрастает в 1,4...3 раза по сравнению с пропиткой без предварительного вакуумирования.

Чистая сера характеризуется низкой электропроводностью и является хорошим диэлектриком, следовательно колюматация пор бетонов серой повышает его диэлектрические свойства. Оценка электрических свойств бетонов, пропитанных серой, производилась по изменению диэлектрических характеристик - диэлектрической постоянной и тангенса угла потерь с помощью куметра. Проверка электроизолирующих свойств в нормальных условиях / +20 °С, относительная влажность 60 % / и в среде с повышенной температурой и влажностью / + 40 °С, 98 % / показала их высокую стабильность. Установлено, что со временем при повышении водонасыщения бетона тангенс угла потерь возрастает и на 200 сутки при стабилизации водонасыщения стабилизируется. Диэлектрическая проницаемость также увеличилась, но для пропитанных образцов увеличение составило всего 16, а для контрольных - 150 %. Образцы, пропитанные полимерной серой имели диэлектрические характеристики значительно выше, чем пропитанные кристаллической. Проведенные исследования электрических характеристик показали, что бетоны пропитанные серой имеют достаточно стабильные диэлектрические свойства и удовлетворяют требова-

ниям, предъявляемым к диэлектрикам.

В седьмом разделе рассмотрены вопросы долговечности бетонов, пропитанных серой. Рассмотрены: физико-механическая стойкость /водостойкость, морозостойкость, износостойкость, термостойкость/, физико-химическая и химическая стойкость и биохимическая стойкость, в том числе полимерсерных бетонов.

При исследовании водостойкости установлено, что прочность бетонов, пропитанных серой, различных составов со временем снижается. Причиной снижения прочности является взаимодействие серы с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием гидратированных сульфидов и тиосульфата кальция, вызывающих развитие повышенного гидростатического давления в порах, что экспериментально подтверждено при изучении изменения пористости методом капиллярной конденсации. Рассмотрены пути повышения водостойкости путем придания нерастворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ предварительной обработкой бетона растворами H_2CO_3 , NaF и щавелевой кислоты, а также уменьшения количества и эффективного диаметра пор путем воздействия на клинкерные минералы и $\text{CSH}(\text{b})$ растворов минеральных солей CuSO_4 , FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / а.с. № 1231823 /.

Исследования морозостойкости показали, что пропитка серой значительно повышает морозостойкость бетонов, особенно при предварительном вакуумировании. Это связано со снижением активной пористости и внутренними сжимающими напряжениями, возникающими при термоусадке серы в противоположность растягивающим, имеющим место при замерзании воды в порах бетона и увеличении ее объема примерно на 9 %.

Повышение прочности и плотности бетонов в результате пропитки способствует повышению износостойкости. Исследованиями на круге ДКИ установлено, что пропитка бетонов серой значительно снизила их истираемость в 2,1...2,9 раза /. Еще выше эффект получен при пропитке бетона полимерной серой / в 3,3...5,8 раза /.

Низкая термостойкость серы, определяемая температурой ее размягчения, является основным недостатком материалов на ее основе. Ис-

следовано влияние повышенных температур и длительности их воздействия на изменение прочности бетонов, пропитанных серой. Установлено, что область применения таких бетонов следует ограничить $+80^{\circ}\text{C}$, т.к. выше этой температуры сера размягчается, что приводит к повышению упруго-пластических деформаций и снижению физико-механических свойств.

Физико-химическая и химическая стойкость бетонов, пропитанных серой, рассмотрена с позиций работ В.И.Бабушкина, Ф.М.Иванова, В.М.Москвина. Пропитка серой значительно снижает проницаемость матрицы, что препятствует проникновению агрессивных сред в тело бетона и скорость их химического взаимодействия с матрицей будет зависеть от того, насколько эффективно сера защищает реакционно-способные фазы гидратированного цемента. Пропитка матрицы снижает ее общую пористость и одновременно создает защитную пленку, что значительно уменьшает ее потенциальную агрессивность. Это замедляет коррозию бетона и его стойкость в агрессивных средах определяется стойкостью серы и матрицы в отдельности.

Рассмотрены вопросы химической активности элементарной серы в различных средах, взаимодействия серы с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Показано, что сера в щелочных и кислых средах ведет себя диаметрально противоположно бетону. Исследована стойкость бетонов, пропитанных серой, к коррозии I-III видов методами ДТА, РФА, химического анализа, электронной микроскопии. Исследован фазовый состав, структура и изменение прочности бетона, пропитанного серой, после длительного хранения в атмосферных условиях, в 10 %-ном растворе солей $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, NaOH , H_2SO_4 .

Обработка результатов методами математической статистики позволила получить зависимость, описывающую процесс снижения коэффициента химической стойкости во времени:

$$K_{x,c} = K_{x,c,0} \cdot \exp(\alpha \mathcal{E}), \quad (12)$$

где $K_{x,c}$ и $K_{x,c,0}$ - коэффициенты химической стойкости после выдержки в агрессивной среде и начальный соответственно; \mathcal{E} - время экспозиции

в агрессивной среде в сутках $I/c \approx I$ /; α - коэффициент пропорциональности, I/сутки. Экспериментально установлено, что α зависит от вида среды. Анализ коррозионных испытаний и результатов других авторов позволил разработать общую модель коррозии цементных бетонов, пропитанных расплавом кристаллической серы, независимо от агрессивности среды, которая представляется следующим образом.

Взаимодействуя, сера и гидрат окиси кальция в присутствии воды образуют тиосульфат кальция; тиосульфат-ион может образовываться как промежуточный продукт окисления серы в сульфат-ион. Тиосульфат кальция частично выщелачивается из бетона, но в основном, окисляется до гипса. Процесс протекает в поверхностном слое бетона толщиной 1...2 мм. Когда в этом слое сера окислится настолько, что он становится диффузионно - проницаем для агрессивной жидкости, процесс дальнейшего разрушения бетона обуславливается видом агрессивности среды / по В.М.Москвину /. Поскольку высокая плотность бетона существенно лимитирует диффузию агрессивной среды, коррозионной деструкции подвергаются лишь поверхностные слои бетона.

Химическая стойкость бетонов, пропитанных серой, к действию водных растворов агрессивных сред будет зависеть не только от химической стойкости бетонной матрицы и серы, но и ее модифицированного состояния. Поскольку известно, что полимерная сера по сравнению с кристаллической характеризуется повышенной химической стойкостью и известна как нерастворимая, бетоны, пропитанные полимерной серой, будут характеризоваться повышенной коррозионной стойкостью.

Целью биохимических исследований являлось изучение влияния жизнедеятельности тионовых бактерий рода *Thiobacillus* на изменение прочности и долговечности бетонов, модифицированных серой. В опытах использовались составы бетонов, модифицированные кристаллической и полимерной серой, а также с добавками антисептического действия. Установлено, что культуры бактерий являются мощным биологическим фактором создания агрессивной среды в общем коррозионном процессе

разрушения серосодержащих бетонов. Их жизнедеятельность зависит от реакции среды, ее температуры, влажности и наличия энергетического материала. Рассмотрены механизмы биохимической коррозии серных бетонов и бетонов, пропитанных серой. Для предотвращения биохимической коррозии в расплав серы следует вводить химические добавки, ингибирующие рост тионовых бактерий, которые имеют хорошую термическую совместимость с расплавом серы, не снижают физико-механические и структурные характеристики бетона. Изучено влияние на жизнедеятельность тионовых бактерий и на изменение прочностных свойств бетонов следующих веществ: тимола, нафталина, алкилдиметилбензиламмоний хлорида, алкилтриметилбензиламмоний хлорида CuSO_4 , ZnSO_4 , PbSO_4 . Даны рекомендации по повышению биологической стойкости бетонов, модифицированных серой, путем введения бактерицидных добавок и применением защитных бактерицидных покрытий. Установлено, что среды с высоким содержанием солей, например засоленные грунты, не создают условий для жизнедеятельности тионовых бактерий; следовательно, биологическая коррозия бетонов, модифицированных серой, в таких условиях исключается.

В восьмом разделе диссертации рассмотрены рациональные области применения, технико-экономическая эффективность и опыт применения бетонов, модифицированных серой, в строительстве.

В основу разработанной методики оценки технико-экономической эффективности разработанных материалов и изделий на их основе были положены нормативные документы НИИЭС и НУЖБ, а также дополнительно были разработаны рекомендации по определению экономической эффективности применения бетонных и железобетонных изделий и конструкций, пропитанных расплавом серы. С целью автоматизации расчетов при варьировании исходных данных была разработана система "Эффект", состоящая из двух программ, составленных на алгоритмическом языке Лортран -IV для ЭВМ серии ЭС. Система "Эффект" позволяет оперативно оценивать эффективность принимаемых решений на всех этапах внедрения: проектировании, изготовлении, строительстве и эксплуатации.

Расчеты и производственный опыт показал, что энергозатраты на изготовление 1 м^3 серного бетона в 3...4 раза ниже, чем цементного с учетом того, что на производство 1 т природной технической серы требуется в среднем 55 кг у.т., в то время как цемента, в зависимости от марки - 280...345 кг у.т. Внедрение серного бетона позволяет более чем в 7 раз увеличить оборачиваемость металлической оснастки за счет ускоренного набора прочности, что снижает в 5 раз металлоемкость производства бетона и железобетона. При производстве изделий из серного бетона исключается такой энергоемкий процесс как тепловая обработка изделий. Технология производства безотходная и рециклируемая. Не являясь полной заменой цементного бетона, серный бетон, благодаря своим особым свойствам, главным образом высокой коррозионной стойкости и быстрому набору прочности, независимо от температуры и влажности окружающей среды, может быть рекомендован в тех случаях, когда применение цементного бетона требует специальных защитных мер. Это прежде всего для изделий и конструкций с повышенной коррозионной стойкостью, таких как плиты полов химических предприятий, сельскохозяйственных зданий и помещений, лотков и труб для промышленных сточных вод, элементов шахтной крепи шахт по добыче калийных руд, элементов морских сооружений, элементов для энергетического и гидротехнического строительства и др.

На основании проведенных исследований установлено, что в качестве связующего для серных бетонов наиболее экономически целесообразно использовать не техническую серу, а серосодержащие отходы, например золу отстоя Яворовского ПО "Сера", содержащую 50 и более процентов элементарной серы. Это позволяет не только расширить сырьевую базу для строительной индустрии Украины, но и в результате использования техногенных отходов решать вопросы экологии окружающей среды.

В сфере эксплуатации изделий из серного бетона основным фактором, влияющим на экономическую эффективность, является повышенная коррозионная стойкость и долговечность такого бетона по сравнению с це-

ментным.

Себестоимость изделий и конструкций, пропитанных серой, определяется дополнительными затратами на сушку и пропитку готовых изделий расплавом серы, объемом поглощенной серы и ее модифицированным состоянием. На стадии изготовления себестоимость таких изделий зависит от технологии пропитки, которая выбирается в зависимости от заданного уровня повышения долговечности. С точки зрения экономики, наиболее целесообразна частичная пропитка изделий, т.е. пропитка растянутой или сжатой зон бетона, в которых располагается рабочая арматура или пропитка, в результате которой усиливается наиболее нагруженная часть конструкции, например, опорная зона элементов, зона заанкеривания арматуры, оголовки свай и т.д.

Экономия арматуры и цемента на стадии проектирования и изготовления изделий /первичные затраты/, как правило, не перекрывают энергозатрат, связанных с сушкой и пропиткой, стоимостью и эксплуатационными затратами на дополнительное технологическое оборудование, расходом серы. Экономическую эффективность от внедрения бетонов, пропитанных серой, следует искать, прежде всего, в сфере эксплуатации изделий и конструкций как результат повышения их качества и долговечности, и решать путем вариантного проектирования и расчетов с учетом приведенных затрат. Расчеты показали, что пропитка является экономически оправданной, если долговечность пропитанных изделий по сравнению с исходными будет выше не менее, чем на 40 %.

Области рационального применения бетонов, пропитанных серой, это прежде всего дорожные, аэродромные и тротуарные плиты, бордюры, сточные лотки, трубы, туннели, секции опреснительных установок и оросительных систем, элементы речных и морских сооружений, блоки сенаяных багетов, опоры ЛЭП, сваи, элементы шахтной крепи, т.е. такие элементы и конструкции к которым предъявляются повышенные требования по долговечности и коррозионной стойкости.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Теоретически обосновано и практически развито новое направление в технологии бетонов, в частности технология бетонов, модифицированных серой.

2. Научно обоснованы принципы модифицирования бетонов путем замены цементного вяжущего серным и пропиткой капиллярно-пористой структуры бетона расплавом серы на базе общетеоретических понятий надежности и долговечности с учетом свойств серы, в том числе модифицированной механическим и химическим способами.

3. С применением методов математического планирования оптимизированы и разработаны новые составы бетонов и пропиточных серных композиций, в том числе с использованием серосодержащих отходов на основе принципа совместимости физических и химических свойств компонентов, а также новые способы обработки бетонных изделий.

4. Установлены закономерности структурообразования бетонов, модифицированных серой. Исследованы основные физико-механические, теплофизические, диэлектрические и технологические свойства разработанных структур. Предложена методика прогнозирования прочности и деформативности бетонов, модифицированных серой.

5. Разработана и научно обоснована технология изготовления полимерсерных бетонов с применением модифицированной серы и серосодержащих отходов.

Обоснованы основные технологические параметры и разработаны принципиальные технологические схемы изготовления серных мастик и бетонов. Изучены вопросы токсикологической безопасности производства и эксплуатации изделий.

6. Разработана и научно обоснована технология изготовления бетонов, пропитанных серой. Обоснованы и исследованы с применением методов математического планирования экспериментов основные технологические параметры процессов плавления серы, сушки и пропитки бе-

тонов при нормальном атмосферном давлении и при предварительном вакуумировании.

Разработана методика прогнозирования технологических режимов пропитки и контроля прочностных характеристик изделий, пропитанных расплавом серы, при "сухом" и "мокрым" способах пропитки.

7. Исследованы вопросы коррозионной стойкости и долговечности разработанных видов бетонов с учетом физико-механических, физико-химических и биохимических воздействий.

Предложены модельные представления о коррозионной стойкости и разработаны рекомендации по ее прогнозированию и повышению.

8. Результаты исследований положены в основу реальных проектных разработок и технологических линий по изготовлению строительных изделий и конструкций из серных бетонов и бетонов, пропитанных серой, которые внедрены в опытном и опытно-промышленном строительстве в западном регионе Украины.

9. Определены рациональные области применения бетонов, модифицированных серой и номенклатура материалов и изделий для различных областей строительства.

10. Определены основные технико-экономические показатели эффективности применения бетонов, модифицированных серой в строительстве.

Разработана инструктивно-нормативная документация, регламентирующая технологию производства и контроль качества изделий и конструкций.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Орловский Ю.И. Свойства пропитанных серой бетонов. // Бетон и железобетон. - 1979. - № 2. С. 9-10.

2. Орловский Ю.И. Бетоны, пропитанные расплавом серы. // Строительные материалы и конструкции. - 1979. - № 4. С. 13.

3. Патуроев В.В., Волгушев А.Н., Орловский Ю.И. Технология и свойства строительных материалов, пропитанных серой. // В сб. докл. П. нац. конф. по механике и технологии композ. матер. АН Болгарии. София, 1979.

4. Орловский Ю.И. Исследование технологии и свойств бетонов с применением серы и отходов серного производства.//United States Department of the Interior Bureau of Reclamation Engineering and Research Center. Denver, Colorado, 1979.
5. Орловский Ю.И., Манзий В.П. Исследование свойств бетонов, пропитанных серой.//Изв.ВУЗов.Строительство и архитектура.-1980.- № 1.
6. Орловский Ю.И., Манзий В.П., Паславский А.Ф., Крѣва Е.В. Исследование кинетики сушки бетонов.//Изв.ВУЗов.Строительство и архитектура.-1982.- № 5. С.75-79.
7. Патуроев В.В., Волгушев А.Н., Орловский Ю.И. Влияние температуры на прочность бетонов, пропитанных серой.// В сб. докл. III Нац. конгр. по механике и технологии композ. материалов. АН Болгарии, София, 1982.
8. Патуроев В.В., Волгушев А.Н., Орловский Ю.И., Манзий В.П. Технология пропитки бетонных изделий расплавом серы.//Бетон и железобетон.-1983.- № 7. С.28-29.
9. Патуроев В.В., Волгушев А.Н., Орловский Ю.И., Манзий В.П. Исследование и опытно-промышленное внедрение технологии пропитки бетонов серой.//Тр. НИИЖБ "Технология и долговечность железобетонных конструкций" -М., 1983. С.108-112.
10. Орловский Ю.И., Мовчан Н.И. Результаты исследований сохранности арматуры и стойкости бетона.//Вестник ЛПИ.-1983.- № 173. С.81-83.
11. Орловский Ю.И. Коэффициент линейного температурного расширения бетона и раствора.//Строительные материалы и конструкции.-1983. - №4.
12. Агаджанов В.И., Михайлова Т.В., Орловский Ю.И., Манзий В.П. Экономическая эффективность применения серы для модификации бетонов.//Бетон и железобетон. - 1984.- № 10. С.20-21.
13. Орловский Ю.И., Дулеба М.Т., Труш Л.Е. Отходы флотации серных руд в производстве строительных материалов.//Строительные материалы и конструкции. -1984.- № 4. С.4.
14. Орловский Ю.И., Ливша Р.Я. Прогнозирование коэффициента температурно-влажностных деформаций бетона.//Бетон и железобетон.-1984. - № 10. С.11-13.
15. Орловский Ю.И., Корецкий Р.Э., Шут Н.А., Патуроев В.В., Волгушев А.Н. Повышение прочности и долговечности бетонных блоков сенажных башен.//Промышленность сборного железобетона.-1985.-Сер.3, вып.3.
16. Орловский Ю.И., Труш Л.Е., Крѣва Е.В. Исследование свойств модифицированных серных вяжущих.//Изв.ВУЗов.Строительство и архитектура. -1985.- № 4. С.66-69.
17. Орловский Ю.И., Пьяных В.В., Крѣва Е.В. Экономическая эффективность серных бетонов.//Строительная индустрия.-1985.-Сер.3, вып.5.

18. Орловский Ю.И., Ливша Р.Я., Мовчан Н.И. Деформации цементных растворов и бетонов, пропитанных серой. // Строительные материалы и конструкции. - 1985. - № 2. С.37-38.

19. Патуров В.В., Волгушев А.Н., Орловский Ю.И. Свойства и перспективы применения серного бетона. // Бетон и железобетон. - 1985. - № 5.

20. Орловский Ю.И., Коструба М.Ф., Кучерас Р.В., Шах Е.С. Биокоррозия бетонов, пропитанных серой. // Бетон и железобетон. - 1986. - № 2. С.43.

21. Орловский Ю., Мовчан Н. Пропитка бетонов расплавом серы, модифицированной добавками. // Строительные материалы и конструкции. - 1986. - № 1. С.26.

22. Орловский Ю.И. Технология изготовления и свойства серных бетонов. // Изв. ВУЗов. Строительство и архитектура. - 1986. - № 12. С.50.

23. Орловский Ю.И., Лещенко А.В., Ключко Н.Ф. Математическая модель пропитки бетона расплавом серы. // Изв. ВУЗов. Строительство и архитектура. - 1987. - № 7. С.50-58.

24. Патуров В.В., Волгушев А.Н., Орловский Ю.И. Серные бетоны и бетоны, пропитанные серой. Обз. инф. Строит. матер. Сер. 7, вып. I. ВНИИИС Госстроя СССР. М., 1985. - 60 с.

25. Орловский Ю.И., Савчик А.Д. Прогнозирование прочности бетоносерополимеров. // В сб. тр. НИИ СМи. - К., 1987. С.152-156.

26. Орловский Ю.И., Патуров В.В. Бетоносерополимерные и полимерсерные бетоны - новые материалы для химически стойких изделий и конструкций. Там же. С.171-177.

27. Орловский Ю.И., Ливша Р.Я., Мовчан Н.И. Прочностные и деформативные свойства цементных бетонов, пропитанных расплавом серы под вакуумом. Там же. С.141-146.

28. Орловский Ю., Ливша Р., Мовчан Н.И. Прогнозирование технологических режимов и прочности бетонов, пропитанных серой. // Бетон и железобетон. - 1988. - № 2. С.10-11.

29. Орловский Ю.И., Мацарин И.А., Фиговский О.Л., Исак А.Ф., Диденкул А.С., Цаковский Л.В. Серные композиционные материалы и перспективы их применения в Молдавской ССР. Обзор. информ. МолдНИИТИ. Кишинев. 1989. - 54 с.

30. Орловский Ю.И. Основные направления и перспективы применения полимерсерных бетонов в строительстве. // Тез. докл. I Всесоюз. конфер. Львов, 1990. С.3-6.

31. Орловский Ю.И. Бетоны и изделия на основе серосодержащих отходов. // Бетон и железобетон. - 1990. - № 1. С.24-26.

Подписано к печати 05..II.92. Формат бума. и 60x84 I/I6
Бумага для множительных аппаратов. Офсетная печать.
Заказ 757. Тираж 100. Бесплатно.-----

Ротопринт Львовского ЦНТИ. ул. 700-летия Львова, 57.

Бесплатно

Ав 26.246

Ав 26.246