

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Пензенский государственный университет  
архитектуры и строительства»  
(ПГУАС)

С.А. Болтышев, А.М. Данилов, Е.В. Королев

# **СЕРЫЕ БЕТОНЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАДИАЦИИ**

Пенза 2014

УДК 691.335:661.2:699.887.3(035.3)

ББК 38.33:24.11631.4н

Б79

*Монография подготовлена в рамках проекта  
«ПГУАС – региональный центр повышения качества подготовки  
высококвалифицированных кадров строительной отрасли»  
(конкурс Министерства образования и науки Российской Федерации –  
«Кадры для регионов»)*

Рецензенты: доктор технических наук, профессор  
А.Н. Бормотов (ПГТУ);  
доктор технических наук, профессор  
В.И. Логанина (ПГУАС)

**Болтышев С.А.**

Серные бетоны для защиты от радиации: моногр. / С.А. Болтышев, А.М. Данилов, Е.В. Королев. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 174 с.  
**ISBN 978-5-9282-1035-9**

Изложены методологические принципы создания серных бетонов, предназначенных для изготовления контейнеров, бункеров и хранилищ для радиоактивных отходов.

Разработаны критерии для выбора вида наполнителя и заполнителя, обеспечивающих получение эффективных бетонов для защиты от радиации.

Разработан метод проектирования составов сверхтяжелых бетонов, предложен критерий для классификации структуры серных бетонов и др.

Изучены процессы структурообразования на границе раздела фаз, установлено влияние химической активности дисперсной фазы на эксплуатационные свойства разработанного материала.

Представлены уникальные экспериментальные данные и закономерности влияния рецептурно-технологических факторов на технологические свойства смеси, физико-механические и другие эксплуатационные свойства сверхтяжелого бетона.

Монография подготовлена на кафедрах «Технологии строительных материалов и деревообработки» и «Математика и математическое моделирование» и предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся вопросами защиты от радиации, а также аспирантов.

**ISBN 978-5-9282-1035-9**

© Пензенский государственный университет  
архитектуры и строительства, 2014

© Болтышев С.А., Данилов А.М.,  
Королев Е.В., 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАДИАЦИИ .....	9
1.1. Традиционные радиационно-защитные материалы .....	9
1.1.1. Металлические материалы .....	9
1.1.2. Полимерные материалы .....	14
1.1.3. Строительные материалы на минеральных вяжущих .....	21
1.1.3.1. Вяжущие вещества для радиационно-защитных композиционных материалов .....	21
1.1.3.2. Заполнители для защитных бетонов и растворов .....	22
1.1.3.3. Модифицирующие добавки .....	28
1.1.3.4. Технологии изготовления особо тяжелых бетонов .....	29
1.1.3.5. Свойства особо тяжелых бетонов и растворов .....	32
1.2. Традиционные строительные материалы на основе серы .....	40
1.2.1. Материалы для серных бетонов .....	41
1.2.1.1. Сера и ее физико-химические свойства .....	41
1.2.1.2. Радиационно-защитные свойства серы .....	44
1.2.1.3. Серосодержащие отходы .....	46
1.2.1.4. Наполнители .....	47
1.2.1.5. Заполнители .....	50
1.2.1.6. Модифицирующие добавки .....	51
1.3. Технологии приготовления серных строительных материалов .....	57
1.4. Свойства серных строительных материалов .....	58
1.4.1. Средняя плотность .....	58
1.4.2. Прочность .....	58
1.4.3. Химическая стойкость .....	61
1.4.4. Водостойкость .....	61
1.4.5. Стойкость серных строительных материалов в других агрессивных средах .....	63
1.4.6. Морозостойкость .....	65
1.4.5. Био- и огнестойкость .....	67
2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ СЕРНЫХ МАСТИК .....	69
2.1. Выбор вида наполнителя .....	69
2.2. Исследование структуры серных композитов .....	73
2.3. Технологические свойства .....	83
2.4. Средняя плотность и пористость серных мастик .....	100
2.5. Прочность серных мастик .....	108
2.6. Теплофизические свойства .....	118

3. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЕРХТЯЖЕЛЫХ СЕРНЫХ БЕТОНОВ .....	122
3.1. Выбор параметра оптимизации на уровне микроструктуры .....	122
3.2. Структура радиационно-защитного серного бетона .....	124
3.3. Проектирование состава радиационно-защитного серного бетона.....	129
3.3.1. Общие положения расчета состава бетона .....	129
3.3.2. Определение оптимального количества фракций заполнителей.....	132
3.3.3. Выбор соотношения между мелким и крупным заполнителями .....	139
3.3.4. Порядок расчета состава серного бетона.....	144
3.3.5. Экспериментальная проверка состава бетона .....	151
3.4. Средняя плотность и пористость серных бетонов.....	154
3.5. Прочность серных бетонов.....	156
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	160

*Монография посвящается памяти  
Анатолия Петровича Прошина*

## ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование традиционных и внедрение новых технологий, базирующихся на использовании более интенсивных физических воздействий и применении химически активных сред, требуют привлечения новых эффективных и долговечных строительных материалов, обеспечивающих экологическую безопасность и экономическую эффективность различных производств. В частности, значительные проблемы возникают с захоронением радиоактивных отходов, учет затрат на утилизацию которых снижает рентабельность атомной отрасли. Кроме того, на перерабатывающих предприятиях атомной промышленности (а также на предприятиях химической, металлургической, стекольной и других отраслей промышленности) используются растворы фтористоводородной (плавиковой) кислоты и ее смеси с различными кислотами. Многочисленными исследованиями и натурными обследованиями состояния ограждающих конструкций установлено негативное воздействие плавиковой кислоты на различные конструкционные и футеровочные материалы.

В связи с этим приобрело чрезвычайную актуальность решение задач по обеспечению экологической безопасности сооружений подземного захоронения и консервации радиоактивных отходов; локализации радиоактивного загрязнения при радиационных авариях; связыванию потенциально опасных отходов и футеровке ограждающих конструкций. Решение этих задач требует создания эффективных строительных материалов специального назначения с заданными свойствами.

Очевидно, что рациональным направлением создания таких материалов является разработка строительных композитов, получаемых совмещением в конгломерат разнородных компонентов, определяющих его функциональные свойства. При разработке композиционных материалов необходимо решить две задачи: 1) осуществить выбор компонентов; 2) опреде-

лить рецептуру и режимы технологического процесса изготовления, обеспечивающие получение материала с оптимальной структурой и заданными свойствами.

Выбор компонентов для композитов специального назначения осуществляется по результатам анализа взаимодействия агрессивной среды с веществом материала; оценка может проводиться по величине коэффициента ослабления потока ионизирующего излучения или по знаку и величине термодинамического показателя химического процесса, например, энергии Гиббса. При этом эти показатели (коэффициент ослабления и энергия Гиббса) являются «первой ступенью» при определении оптимальных компонентов, так как долговечность композита зависит также от структурных показателей. Поэтому необходимо изучать кинетические параметры процесса (скорость подвода агрессивной среды и миграции продуктов реакции или скорость изменения внутренних напряжений и др.).

Вид агрессивной среды (ионизирующее излучение или химически активная среда) оказывает значительное влияние на структуру материала. Химически активная среда, взаимодействующая с веществом, может приводить к превращению одних веществ в другие в результате перераспределения химических связей атомов и перестройки их электронных оболочек. В этом процессе участвуют только внешние электронные оболочки. Ионизирующее излучение в зависимости от энергии может взаимодействовать с электронной оболочкой и атомным ядром: низкоэнергетическое излучение ослабляется электронной оболочкой (фотоэффект, комптон-эффект, образование электрон-позитронных пар и другие механизмы), а высокоэнергетическое излучение взаимодействует с атомным ядром (ядерные реакции и др.). При этом эффективность ослабления излучения повышается с ростом атомной массы элемента.

Отсюда очевидно, что критериями выбора компонентов для коррозионно-стойких композитов является *химическая инертность*, а для радиационно-защитных – *химический состав*, обеспечивающий эффективное поглощение излучения или относительную «прозрачность» материала к радиации.

С теоретических позиций для создания радиационно-стойких материалов целесообразно использовать вещества, в которых *связь между элементарными частицами имеет ненаправленный характер*. Таким типом связи обладают металлические и молекулярные кристаллы. Естественно, что с увеличением величины энергии связи ее устойчивость и, следовательно, стойкость материала возрастают. Этим объясняется широкое применение металлических материалов на объектах атомной энергетики.

Элементарные частицы в молекулярных кристаллах связаны относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса, и поэтому такие кристаллы имеют низкую температуру плавления, высокий температурный коэффициент линейного расширения и относительно невысокую прочность. Од-

нако вещества, имеющие такой тип строения, могут быть использованы для изготовления композитов, испытывающих при эксплуатации малоинтенсивные радиационные воздействия при одновременном действии химически активных сред. Это особенно важно учитывать, так как область применения металлов ограничивается их низкой коррозионной стойкостью.

Из веществ, имеющих молекулярное кристаллическое строение, на наш взгляд, значительные преимущества имеет сера. Это объясняется следующим. Кристаллы серы образуются из замкнутых молекул, атомы в которых связаны прочными ковалентными связями. Воздействие ионизирующих излучений приводит к разрыву межатомных связей и образованию полимерной серы, которая является нестойкой модификацией, реверсирующей в кристаллические фазы с выделением тепла. При этом сера не претерпевает значительных изменений, что обуславливает ее достаточно широкое применение в технологии полимерных материалов в качестве антирадиационной добавки. Кроме того, сера обладает высокой коррозионной стойкостью, что позволяет рекомендовать ее в качестве вяжущего вещества для изготовления ограждающих конструкций могильников, хранилищ и контейнеров для хранения и капсулирования радиоактивных и высокотоксичных отходов.

Имеется достаточный мировой опыт изготовления и использования серных бетонов. Предложены различные области их применения, в том числе для изготовления модифицированного вяжущего, предназначенного для капсуляции радиоактивных и высокотоксичных отходов, а также для получения материала, стойкого в растворах плавиковой кислоты. Этот опыт только подтверждает целесообразность применения серы для изготовления строительных материалов специального назначения.

Анализ научно-технической литературы, широко представленной в открытой печати, показывает, что исследователи представляют полученные экспериментальные данные в виде графических иллюстраций или полиномиальных моделей, характеризующих только влияние выделенных рецептурных факторов. Такие модели позволяют проанализировать только «синергетическое» (коэффициент в уравнении имеет положительное значение) или «антагонистическое» (коэффициент имеет отрицательное значение) влияние факторов. При этом полиномиальные регрессионные уравнения не имеют физически обоснованной модели процесса, что значительно снижает их научную и практическую ценность. Кроме того, многие исследователи при установлении рецептурных факторов не учитывают влияния режима изготовления материала.

Выбор модификатора и оптимизация составов серных строительных материалов проводятся непоследовательно с нарушением причинно-следственной связи.

Поэтому основной научно-технической задачей при разработке серных композиционных материалов является установление взаимосвязи со-

става, технологии, структуры и свойств материала. Наличие в композитах границы раздела фаз, определяющей интенсивность процессов формирования структуры, позволяет выделить такие материалы из механических смесей компонентов. Поэтому изучение процессов структурообразования материала, разработка способов и поиск компонентов для повышения его качества, а также уточнение существующих и введение новых характеристик материала, позволяющих совершенствовать методы проектирования и прогнозирования влияния рецептуры на свойства композита, имеют важное научно-практическое значение, способствуют развитию теории композиционных материалов и позволяют *создать методологические основы для создания химически стойких и радиационно-защитных серных композитов.*

В монографии освещены вопросы применения серы в технологии строительных материалов специального назначения.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований могут быть использованы для разработки новых эффективных и долговечных композиционных материалов, а также методов проектирования составов и прогнозирования свойств химически стойких и радиационно-защитных строительных материалов.



# 1. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАДИАЦИИ

## 1.1. Традиционные радиационно-защитные материалы

При строительстве и эксплуатации объектов атомной промышленности успешно применяются металлические, полимерные и композиционные строительные материалы. Область применения этих материалов определяется их индивидуальными свойствами и условиями эксплуатации.

Значительное влияние на свойства материалов оказывают температура эксплуатации  $T_{эк}$ , продолжительность и интенсивность воздействия ионизирующего излучения, определяющие величину поглощенной материалом дозы радиации  $D_{погл}$ . При повышенных температуре и дозе радиации применяют металлические материалы, из которых изготавливают ответственные детали, узлы и агрегаты атомных реакторов. Для изготовления биологической защиты, испытывающей менее значительные по интенсивности воздействия радиации, используют композиционные строительные материалы. В оборудовании и для изготовления защитных покрытий ограждающих конструкций внутренних помещений атомных электростанций, рентгеновских кабинетов, лабораторий дефектоскопии широко применяют полимерные материалы.

### 1.1.1. Металлические материалы

Металлические материалы применяют для изготовления конструкций, подвергающихся интенсивному воздействию повышенных радиационных нагрузок и температур. К таким конструкциям относятся: корпуса ядерных энергетических установок, трубопроводы первого контура охлаждения реактора, конструкции тепловыделяющих элементов, чехлы технологических каналов и другие. Кроме неблагоприятного воздействия нейтронов и  $\gamma$ -излучения на эксплуатационные свойства металлических материалов, работа основных узлов ядерных энергетических установок характеризуется труднодоступностью для обслуживания при их практически неремонтпригодности. Разрушение узлов ядерных энергетических установок может привести к загрязнению радиоактивными продуктами окружающей среды. Как показывает практика, последствия такого загрязнения имеют весьма неблагоприятные экологические, экономические и социальные эффекты.

Интенсивное воздействие ионизирующих излучений приводит к активному изменению структуры, фазового состава и свойств металлических материалов [1]. Например, высокоэнергетические нейтроны, вступая в упругие и неупругие взаимодействия с атомами металла, вызывают в основном два эффекта (рис. 1.1):

1) образование первично-выбитых атомов и каскад-каскадных смещений в кристаллической решетке;

2) образование в результате ядерных реакций новых элементов.

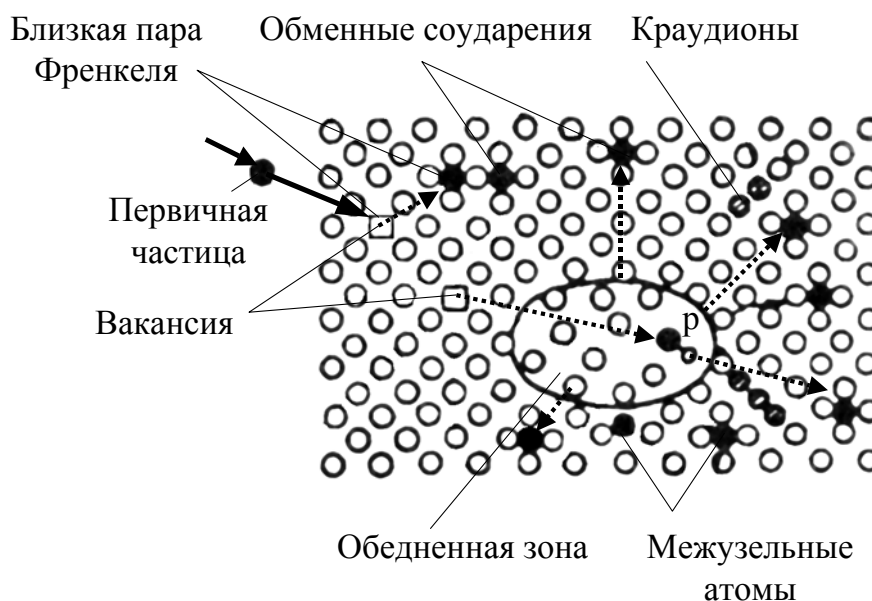


Рис. 1.1. Модель радиационных повреждений, возникающих при соударении нейтрона с атомами кристалла

Первый эффект возможен, когда неподвижный атом (ион) кристаллической решетки при соударении получит энергию больше пороговой, которая для большинства кристаллов равна 25 эВ. Дальнейшее воздействие выбитого атома на кристаллическую решетку зависит от его кинетической энергии. Естественно, что атом, имеющий большой запас кинетической энергии, при движении по кристаллу в результате атом-атомных соударений вызовет значительное количество смещений и более сложных повреждений. Например, при облучении материала нейтронами деления до интегральной дозы  $2 \cdot 10^{23}$  нейтрон/(с·м<sup>2</sup>) каждый атом кристаллической решетки испытывает более 100 смещений [1].

Второй эффект начинает проявляться при облучении флюенсом нейтронов  $1 \cdot 10^{18}$  нейтрон/см<sup>2</sup>. Наибольшую роль при этом играют ядерные реакции типа  $(n, \lambda)$ ,  $(n, p)$  и др., в результате которых образуются газовые примесные атомы, не только вызывающие отрицательное изменение свойств, но и заметно влияющие на формирование радиационных дефектов. При этом особенно неблагоприятное воздействие оказывает примесный гелий.

Характерными особенностями дефектной структуры облученных кристаллов является хаотичность в расположении точечных и объемных барьеров и неоднородность создаваемых ими полей напряжений\*. На начальной стадии облучения наблюдается сильная анизотропия в распределении радиационных дефектов и, следовательно, свойств кристаллов. Дальней-

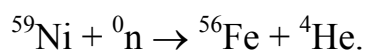
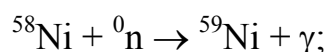
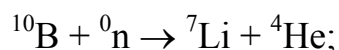
\* Безусловно, дефекты в необлученном материале также имеют неравномерное распределение.

шее облучение приводит к некоторому выравниванию концентрации дефектов по объему кристалла.

Различают простые и сложные радиационные дефекты в кристаллах. Простейшими являются межузельный атом и вакансия, которые образуют устойчивые (долгоживущие) или неустойчивые (короткоживущие) пары Френкеля. Вакансия и межузельный атом обладают относительно высокой подвижностью в широком диапазоне температур. При взаимодействии указанных точечных дефектов наблюдается их взаимная аннигиляция, а при выходе на поверхность кристалла они закрепляются на существующих дефектах – дислокациях, границах зерен, микротрещинах, примесных атомах и т.д.

В результате слияния точечных дефектов в кристалле могут образовываться их скопления (сложные радиационные дефекты) – кластеры. Простейший кластер – это группа вакансий, которая является центром вакансионной поры. Сферическая пора может захлопываться в плоскости одного из наиболее плотных атомных слоев кристалла, при этом образуя сначала диск, а затем кольцевой дефект – дислокационную петлю вакансионного типа [1, 2].

Атомы гелия, образующиеся в результате ядерных реакций, также стимулируют процесс образования пор, так как они являются эффективными ловушками вакансий. Вакансионные кластеры, стабилизированные атомами гелия, можно рассматривать как зародыши пор. Накопление гелия в конструкционных сталях и сплавах может происходить, например, при протекании следующих реакций [1]:



Однако рост пор часто наблюдается и без имплантации гелия и других газов.

Большое значение имеют такие характеристики дефектов, как пространственное расположение атомов, образующих дефект, энергия его образования или увеличение энергии кристалла, вызванное присутствием дефекта, а также энергия, необходимая для миграции дефекта. Известно, что межузельные атомы имеют бóльшую энергию образования, чем вакансии, но требуют меньше энергии для миграции. Межузельные атомы обычно начинают мигрировать первыми иногда при температуре 10 К, а вакансии мигрируют при более высоких температурах [1].

В процессе облучения в каждый момент времени образуется практически одинаковое надравновесное количество межузельных атомов и вакансий, из которых рекомбинировать способны только неустойчивые пары Френкеля, то есть те, которые находятся на довольно малых расстояниях друг от друга. Однако в процессе облучения могут возникать и устойчивые

пары Френкеля, концентрация которых на два и более порядка меньше концентрации неустойчивых. Этого количества разноименных радиационных точечных дефектов при определенных температурно-временных условиях достаточно для значительного увеличения объема твердых тел – радиационного распухания.

В зависимости от природы, структурно-фазового состояния материала и условий облучения температурная область проявления радиационного распухания находится в интервале температур  $0,2...0,6 T_{пл}$  (где  $T_{пл}$  – температура плавления). При более низких температурах поры не могут расти вследствие малой подвижности вакансий, а при более высоких наблюдается их растворение (рис. 1.2).

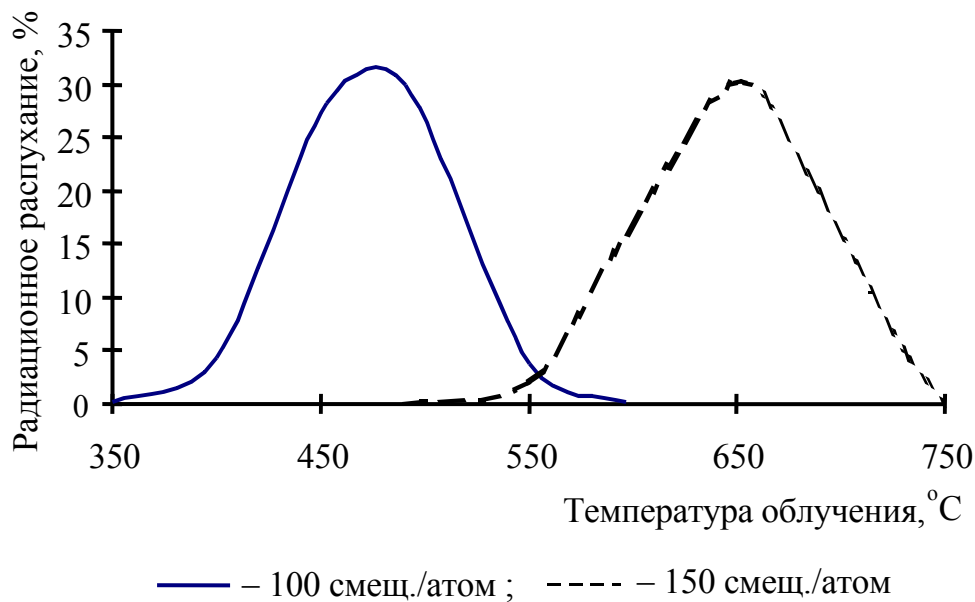


Рис. 1.2. Радиационное распухание стали марки 09X16H15M3B при облучении нейтронами и ионами [1]

Как видно из рис. 1.2, при нейтронном облучении большой дозой (флюенс нейтронов  $1,4 \cdot 10^{23}$  нейтрон/см<sup>2</sup>) максимум распухания составил 28 % в интервале температур 400...500 °C. При более низких и более высоких температурах радиационное распухание уменьшается и практически равно нулю при температурах 350 и 600 °C. При ионном облучении вследствие ускорения дефектообразования максимум распухания смещается в область более высоких температур (на 100...150 °C). Экстремальная зависимость радиационного распухания от температуры хорошо объясняется в теории гомогенного зарождения, согласно которой с ростом температуры увеличиваются подвижность точечных дефектов и их равновесные концентрации, что приводит к снижению пересыщения металла вакансиями и межузельными атомами [1, 2].

Снижение уровня радиационного распухания конструкционных материалов достигается легированием твердых растворов элементами (приме-

сями), вызывающими значительную дилатацию кристаллической решетки. В зависимости от величины и знака соответствия атомных радиусов легирующего элемента и матрицы вокруг примесей образуются сжатые или растянутые области. При этом легирующие элементы с малым радиусом (например Si, Be, B) преимущественно связываются с межузельными атомами, а атомы с большим радиусом (например Al, Ti, Mo, W) – с вакансиями. Ослабление распухания в данном случае объясняется торможением перемещений разноименных точечных радиационных дефектов, что приводит к увеличению вероятности их рекомбинации. Кроме того, легирование способствует образованию твердого раствора с сильно выраженным инкубационным периодом распада и определенной величиной объемной дилатации на границе раздела «формирующаяся вторичная фаза – матрица». Возникающие при таком распаде сильные поля структурных напряжений способны перераспределять потоки разноименных точечных дефектов, ослаблять или подавлять миграцию межузельных атомов на опасные структурные стоки, что обеспечивает их рекомбинацию с вакансиями в упругоискаженных областях распадающихся твердых растворов [1, 2].

К наиболее часто применяемым на практике конструкционным материалам относятся аустенитные хромоникелевые твердорастворопрочненные стали типа 18-8, 15-15, X18H9T, 08X18H9T, 08X18H10T, 12X18H12T и др. Стали и чугуны, вследствие высокого содержания железа, являются эффективными поглотителями быстрых нейтронов. Так, например, длина релаксации нейтронов с энергией 3 МэВ в этих материалах составляет 6...7 см, а в воде – 8...10 см [3]. Однако при неупругом рассеивании быстрых и большом сечении захвата тепловых нейтронов в этих металлах образуются мощные вторичные источники  $\gamma$ -излучения с энергией 7,6 МэВ, для уменьшения образования которых первые ряды защиты выполняются из бористой стали [4, 5].

Для изготовления радиационно-защитных экранов применяют также свинец, уран, торий, висмут, вольфрам и другие элементы. Вследствие высокой плотности из свинца, урана и тория изготавливают конструкции, имеющие определенные ограничения по геометрическим размерам и массе: контейнеры для транспортировки радиоактивных материалов, коллиматоры и другие конструкционные элементы. Важным достоинством свинца является также отсутствие высокоэнергетических источников наведенной радиации, возникающих при облучении. Однако свинцовая защита обладает низкой эффективностью поглощения быстрых нейтронов. Так, длина релаксации быстрых нейтронов с энергией 3 МэВ в свинце составляет 9,4 см [3]. Кроме того, свинец обладает высокой ползучестью при высоких температурах, поэтому свинцовые конструкции фиксируют стальными листами.

Высокоэффективные радиационно-защитные композиции получают при оптимальном сочетании металлов и неметаллических материалов (табл. 1.1).

Таблица 1.1

## Оптимальные комбинации защитных материалов [6]

Комбинация материалов	$v, \%$	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	$N_n, 10^{-22} \text{ см}^{-3}$	Длина релаксации мощности дозы, см				
				$L_b$	$L_n$	$L_T$	$L_\gamma$	$L$
Fe + полиэтилен (парафин)	66	5500	2,8	6,6	6,6	2,0	6,6	6,6
Co + H <sub>2</sub> O	60	5700	2,7	6,8	6,8	2,0	5,1	6,8
Pd + H <sub>2</sub> O	60	7700	2,7	6,9	6,9	2,0	3,7	6,9
Fe + H <sub>2</sub> O	61	5100	2,6	7,0	7,0	2,0	6,8	7,0
Pb + полиэтилен	21	3100	6,3	8,7	2,9	4,0	8,7	8,7
Тяжелый бетон	100	3800	1,2	9,0	6,0	2,0	9,0	9,0
Pb + H <sub>2</sub> O	71	8400	1,9	9,6	9,6	4,0	3,4	9,6
Обычный бетон	100	2300	1,2	12,0	6,0	3,0	17,0	17,0
H <sub>2</sub> O	100	1000	6,7	10,0	2,6	2,8	39,0	39,0

Примечание:  $v$  – объемная доля тяжелой компоненты;  $L_b, L_n, L_T, L_\gamma$  – длина релаксации для быстрых, промежуточных, тепловых нейтронов и  $\gamma$ -излучения, соответственно;  $L$  – длина релаксации для смешанного гамма-нейтронного излучения.

Однако такие композиции неудобны в эксплуатации; поэтому широкое распространение получили другие композиционные материалы.

## 1.1.2. Полимерные материалы

Основной областью применения полимеров в строительстве является изготовление различных композиционных материалов: мастик, полимербетонов, волокнистых материалов, клеев, герметиков и др. Полимеры используются также для упрочнения, повышения непроницаемости и стойкости строительных материалов в различных агрессивных средах. Общая доля полимерных материалов, применяемых в строительстве, невелика по сравнению с объемами производства строительных материалов на минеральной основе, что объясняется относительно высокой стоимостью полимеров. Однако ряд уникальных свойств, которыми обладают такие материалы, создает предпосылки для проведения исследований, направленных на создание новых композиционных материалов, поиск оптимальных областей их применения и совершенствование технологии, рецептуры и свойств традиционных строительных материалов.

Среди материалов, широко используемых для работы в условиях воздействия ионизирующих излучений, полимеры относятся к материалам с низкой радиационной стойкостью (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Относительная радиационная стойкость полимерных материалов [7]

Материал	Пороговая доза, МГр		
	I	II	III
1	2	3	4
Полиэтилен	–	0,1	0,9
Полипропилен	–	–	0,1
Сополимер этилена с пропиленом	–	0,1	0,5
Сополимер изобутилена с изопреном	–	0,1	0,8
Полибутадиен	< 0,1	0,2	0,6
Сополимер бутадиена со стиролом	< 0,2	0,2	0,7
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	< 0,1	0,2	0,9
Сополимер бутадиена с винилпиридином	< 0,1	0,2	1,0
Натуральный каучук	< 0,1	0,2	1,0
Полистирол	< 0,4	0,5	8,0
Поли- $\alpha$ -метилстирол	< 0,1	0,2	0,6
Поливиниловый спирт	< 0,1	0,2	0,5
Поливинилформаль	< 0,2	0,3	1,0
Поливинилбутираль	< 0,3	0,4	1,0
Поливинилацетат	< 0,2	0,3	1,2
Полиэтилкрилат	< 0,1	0,2	1,0
Полиметилметакрилат	–	0,1	1,0
Полиформальдегид	–	–	0,1
Полиэтилентерефталат	< 0,5	> 0,5	–
Фенолформальдегидная смола	< 0,2	> 0,2	–
Мочевинформальдегидная смола	< 0,2	0,5	1,0
Анилиноформальдегидная смола	< 0,25	0,25	–
Меламиноформальдегидная смола	< 0,2	0,2	4,0
Казеиноформальдегидная смола	< 0,2	0,2	2,0
Политетрафторэтилен	–	–	0,1
Полихлортрифторэтилен	< 0,1	0,2	0,8
Поливинилхлорид	< 0,2	0,2	2,0
Поливинилденхлорид	< 0,2	0,2	0,8
Полихлоропрен	–	0,1	0,8
Полихлорметилоксициклобутан	–	0,1	0,2
Хлорсульфополиэтилен	< 0,1	0,2	1,0
Поликапроамид	< 0,1	0,2	3,0
Полиуретаны	< 0,1	0,8	2,0
Полиалкиленсульфид	< 0,1	0,2	3,0
Полидиметилсилоксан	–	0,1	0,7
Полиметилфенилсилоксан	–	0,1	0,9

Окончание табл. 1.2

1	2	3	4
Целлюлоза	–	0,1	0,6
Ацетат целлюлозы	< 0,1	0,2	0,5
Нитрат целлюлозы	–	0,1	0,6
Пропинат целлюлозы	< 0,1	0,2	0,7
Этилцеллюлоза	–	0,1	0,7
Эпоксидные смолы	< 0,1	0,6	2,0
Новолачные эпоксины	< 0,1	1,0	3,0
Поли- <i>N</i> -винилкарбозол	< 0,1	0,7	–
Полисульфон	–	0,1	0,9
Полиимид	> 0,5	0,5	–

Примечание. Радиационные повреждения: I – незначительные; II – заметные; III – значительные.

Поэтому на объектах атомной промышленности полимеры используют в основном в качестве защитных покрытий ограждающих конструкций и оборудования, изоляционных материалов проводов и кабелей, а также различных уплотнителей.

Радиационная чувствительность полимера во многом зависит от его химического строения. При облучении в полимерах одновременно протекают процессы полимеризации и деструкции. На структурные показатели и механические свойства полимеров эти процессы оказывают доминирующее влияние: облучение приводит как к образованию дополнительных связей, сопровождающихся изменением физического состояния, повышением показателей механических свойств, так и к деструкции полимера, что способствует выделению различных продуктов, изменению размеров макромолекул и др. В стационарных условиях (при равенстве скоростей полимеризации и деструкции) скорость радиационной полимеризации равна [7]:

$$V = k_p k_o^{-\frac{1}{2}} [M] (G \cdot \dot{D})^{\frac{1}{2}}, \quad (1.1)$$

где  $k_p$  – константа скорости роста;  $k_o$  – константа скорости обрыва цепи;  $[M]$  – концентрация мономера;  $G$  – радиационный выход активных частиц;  $\dot{D}$  – мощность дозы.

Существует эмпирическое правило, согласно которому полимеры, имеющие два заместителя у атома углерода ( $-\text{CH}_2-\text{CHR}_2-$ ), относятся к деструктирующему типу, а один ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}-$ ) – к полимеризующемуся (табл. 1.3). Однако это правило нарушается при радиолизе полимеров в присутствии кислорода.

Наиболее радиационно-стойкими являются полимерные материалы, содержащие ароматические группы в главной цепи, – полиимиды, поли-



арилэфиркетоны, полиамидазопирролы. Установлено, что радиационная стойкость ароматических полимеров существенно зависит от химического строения ароматического фрагмента (рис. 1.3).

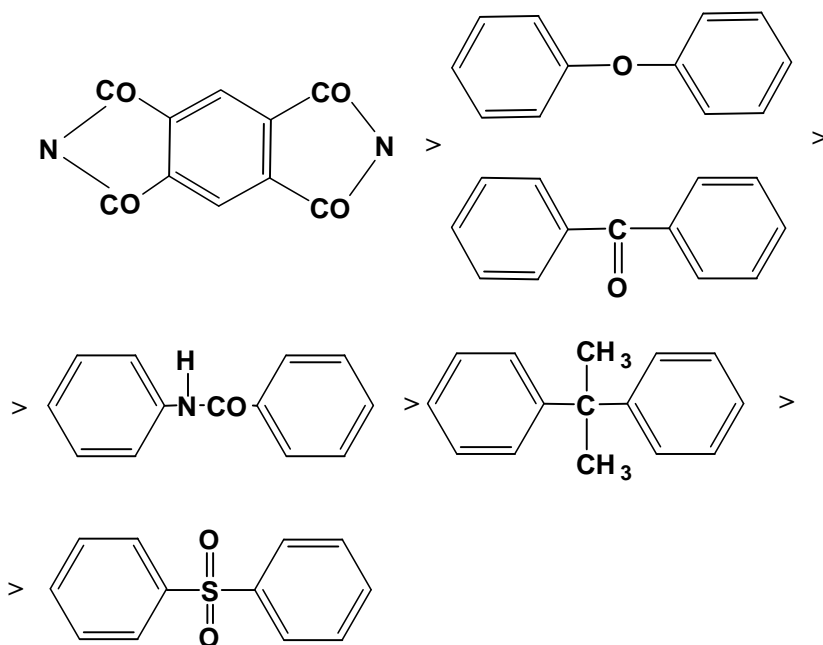


Рис. 1.3. Радиационный ряд ароматических фрагментов [7]

Т а б л и ц а 1.3

Влияние химического строения на процессы  
полимеризации и деструкции [7]

Преимущественно сшивающиеся полимеры	Преимущественно деструктурирующие полимеры
1	2
Полиэтилен	—
Полипропилен	Полиизобутелен
Поливинилхлорид	Поливинилиденхлорид
Хлорированный полителен	Полимонохлортрифторэтилен
Хлорсульфонированный полиэтилен	Политетрафторэтилен
Полиакрилонитрил	Поли- $\alpha$ -метакрилонитрил
Полиакриловая кислота	Полиметакриловая кислота
Полиакрилаты	Полиметакрилаты
Полиакриламид	Полиметакриламид
Поливинилпирролидон	—
Поливинилалкильные эфиры	—
Поливинилметилкетоны	—
Полистирол	—
Сульфированный полистирол	Поли- $\alpha$ -метилстирол
Природный каучук	—

1	2
Полисилоксаны	–
Полиамиды	Полиэтилентерефталат
Полиоксиэтилен	Целлюлозные пластмассы
Полиэфиры	–

Менее радиационно-стойкими являются полимеры, содержащие связи C–F, C–Si, C–O [8...11].

Механические свойства полимерных материалов, находящихся под нагрузкой, характеризуются скоростью ползучести  $\upsilon$  и долговечностью  $\tau$  [7]. При облучении ионизирующими излучениями скорость ползучести существенно возрастает и, соответственно, уменьшается долговечность:

$$\upsilon = a \cdot \dot{D}^{\Delta} e^{(\alpha\sigma + \beta T)}, \quad (1.2)$$

где  $a$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты, зависящие от природы полимера;  $\Delta$  – коэффициент, зависящий от температуры;  $\sigma$  – механическое напряжение;  $T$  – температура;  $\dot{D}$  – мощность дозы.

Из формулы (1.2) видно, что кроме химического строения на радиационную стойкость значительное влияние оказывают мощность дозы, температура и химический состав окружающей среды. В частности, кислород усиливает радиационный эффект, особенно при низких мощностях облучения (рис. 1.4).

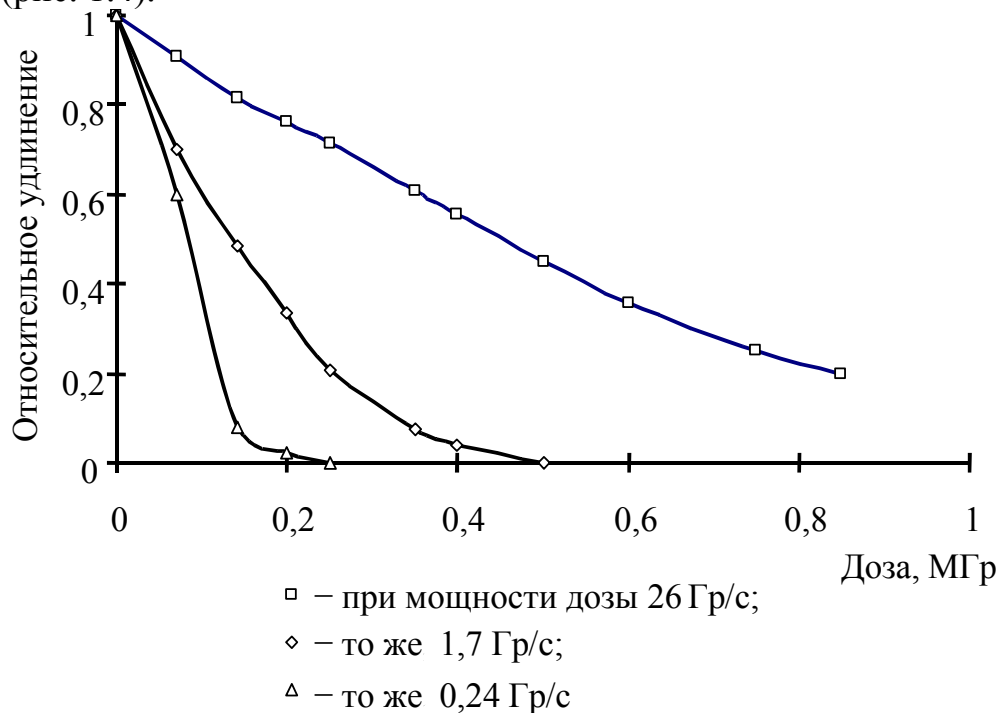


Рис. 1.4. Зависимость относительного удлинения полиэтилена от мощности дозы [7]

Как видно из рис. 1.4, степень деградации полимера при одинаковой дозе возрастает по мере снижения мощности дозы, и при значении 0,24 Гр/с она примерно в 10 раз больше, чем при значении 26 Гр/с. Это объясняется увеличением вклада радиационно-окислительной деструкции полимера при более низкой мощности дозы.

Радиационная долговечность и скорость ползучести зависят от температуры. Однако зависимости  $v = f(T)$  и  $\tau = f(T)$  менее значимые (рис. 1.5), чем в статических условиях без облучения.

Уменьшение долговечности полимерных материалов в радиационных полях объясняется ускорением процесса разрыва химических связей макромолекул, которое подтверждается данными по фотодеструкции.

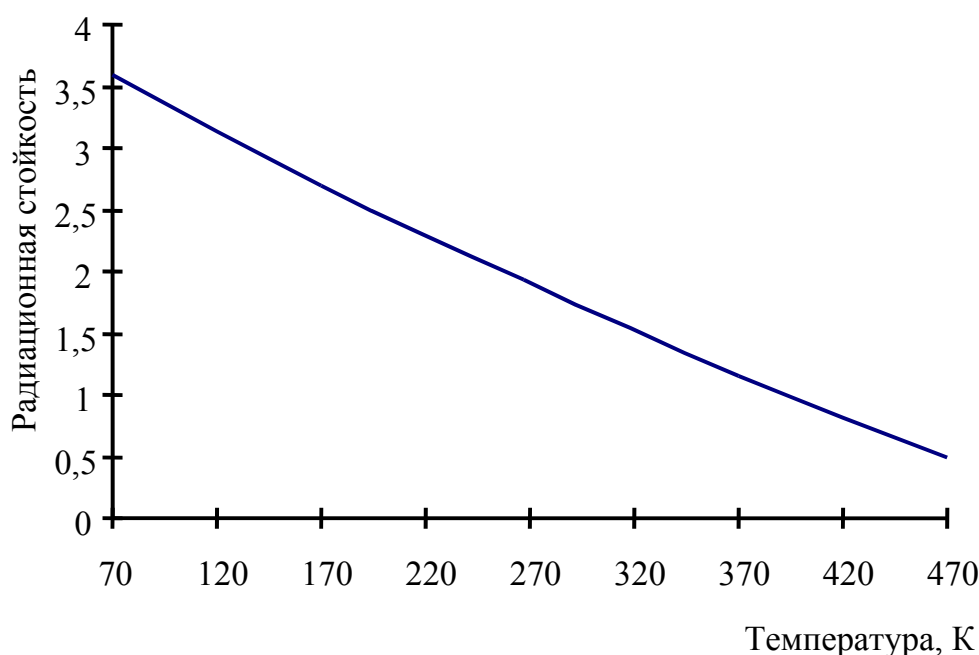


Рис. 1.5. Зависимость радиационной стойкости синтетических полимеров от температуры [7]

Введение в полимер различных дисперсных фаз (наполнителей) изменяет радиационную стойкость композиций. Влияние наполнителя зависит от его вида. Например, наполнение резин техническим углеродом приводит к повышению радиационной стойкости, а введение белой сажи (аэросила) – к ее снижению [7, 12]. Защитное действие наполнителей связывают с простым разбавлением полимера либо с их участием в радиационно-химических процессах. Для повышения защитных свойств технический углерод модифицируют хлором, фенолом, антраценом или фенантроном в целях увеличения на его поверхности химических групп, замедляющих процессы радиационной деградации.

Добавление наполнителей, обладающих повышенной плотностью (свинцовые наполнители, барит, железосодержащие пигменты,  $TiO_2$  и др.),

способствует протеканию деструкционных процессов в материалах. Это, вероятно, связано с нарушением прочности контакта на границе раздела фаз вследствие более эффективного поглощения указанными наполнителями энергии излучения, что приводит к изменению физико-механических свойств наполнителя и, следовательно, композиционного материала.

Наполнение полимеров волокнистыми наполнителями способствует более значительному повышению радиационной стойкости композитов. Например, модуль упругости композиций на основе эпоксидных или полиимидных смол, армированных стеклянными, углеродными или органическими волокнами, остается без изменения до поглощенных доз, равных 150 МГр. Модуль сдвига и прочность при растяжении начинают снижаться у стеклопластиков при поглощенной дозе 20 МГр, а у углепластиков – при 50...100 МГр. Это объясняется снижением способности матрицы передавать сдвиговые напряжения на границе раздела фаз [7].

Положительные результаты получены также при наполнении эпоксидных (ЭД-16 и ЭД-20), резорцинформальдегидных и полистирольных матриц высокоплотным отходом стекольной промышленности, содержащим до 71% оксида свинца [13...19]. Например, в работе [13] показано, что воздействие  $\gamma$ -лучей до поглощенной дозы 4,8 МГр менее опасно для эпоксидных радиационно-защитных материалов по сравнению с дозой 2,5 МГр (табл. 1.4).

Т а б л и ц а 1 . 4

Радиационная стойкость особо тяжелых эпоксидных композитов [13]

№ п/п	Вид легирующей добавки	Концентрация добавки, %	Коэффициент радиационной стойкости при поглощенной дозе (МГр)	
			2,5	4,8
1.	Без добавки	–	0,91	1,02
2.	PbO	5	0,96	1,11
3.	BaSO <sub>4</sub>	10	0,95	1,06

Аналогичные результаты получены при исследовании радиационной стойкости композиционных материалов на основе других полимерных материалов, наполненных высокоплотным отходом.

Введение модифицирующих добавок также оказывает влияние на радиационную стойкость полимерных материалов. Модифицирование полимеров пластификаторами (рубакс, парафин, канифоль и др.) оказывает влияние на скорости сшивания и деструкции, накопление остаточных напряжений, деформацию и др. Так, малые добавки КО-916К, КО-919Т, КО-922, ГЖ 136-41 способствуют повышению структурной устойчивости эпоксидных композиционных материалов к воздействию радиации [13].

Химические соединения, используемые для вулканизации каучуков (сера, меркаптаны, фенолформальдегидные смолы), влияют на радиационную стойкость резин, являясь антирадами, образуют промежуточные продукты неполного превращения, которые могут участвовать в радиационно-химических процессах, а также создавать в резинах поперечные связи [7].

Таким образом, на объектах атомной промышленности полимерные материалы целесообразно применять в качестве электроизоляционных материалов проводов и кабелей, а также в качестве уплотнителей. Общая радиационная нагрузка на такие материалы за весь период эксплуатации объекта составляет 0,05...0,35 МГр [7], что не приводит к значительному разрушению материала. Высоконаполненные полимерные материалы могут использоваться для облицовки ограждающих конструкций. Такие материалы обладают достаточно высокой радиационной стойкостью и удовлетворительными защитными свойствами.

### 1.1.3. Строительные материалы на минеральных вяжущих

Наиболее эффективными материалами, свойства которых можно регулировать в широком диапазоне значений, являются композиционные материалы. При строительстве объектов атомной энергетики и промышленности широко применяются мастики, растворы и бетоны. Свойства компонентов материала оказывают значительное влияние как на технологические свойства смеси, так и на эксплуатационные свойства сформированного материала. Поэтому индивидуальные характеристики компонентов должны быть учтены на стадии проектирования материала.

#### 1.1.3.1. Вяжущие вещества для радиационно-защитных композиционных материалов

Для изготовления бетонов и растворов, применяемых в конструкциях радиационной защиты, используются вяжущие как на минеральной, так и на органической основе. Из органических вяжущих широкое распространение получили эпоксидные, фенолформальдегидные, резорцинформальдегидные смолы и другие полимеры, имеющие удовлетворительную радиационную стойкость [13...24, 34, 35], а из минеральных вяжущих – портландцемент и его разновидности, глетглицериновый цемент, а также некоторые виды специальных цементов: борсодержащий, магниезальный и др. [20, 21, 25...30].

В основном в качестве вяжущего для изготовления защитных бетонов и растворов используют портландцемент, который при радиационных нагрузках до  $2 \cdot 10^{25}$  нейтрон/м<sup>2</sup> является достаточно надежным вяжущим веществом [27, 32]. Другие виды минеральных вяжущих применяют после технико-экономического обоснования.

Для повышения эффективности защиты против нейтронного излучения рекомендуются цементы, образующие при твердении гидратные новообразования с большим содержанием химически связанной воды. К таким вяжущим относятся цемент Сорела, расширяющийся сульфатно-шлаковый и глиноземистый цементы, а также сложные цементы, изготовленные с использованием свинца, например свинцово-бариевый и железосвинцово-бариевый цементы [21, 30, 32, 33, 36...39, 43, 45].

Необходимо отметить, что многие исследователи, в частности А.П. Веселкин, Е.В. Воскресенский и В.А. Егоров, считают, что защитные свойства бетона по отношению к нейтронному и  $\gamma$ -излучению определяются в основном заполнителем, так как доля цемента в бетоне незначительна [40]. Однако сравнение защитных свойств бетонов, приготовленных на одинаковых заполнителях с использованием различных цементов, свидетельствует о неправомерности категоричности такого утверждения. Так, например, бетон состава: портландцемент – 213 кг/м<sup>3</sup>, заполнитель (магнетит) – 865 кг/м<sup>3</sup>, наполнитель (серпентин) – 1058 кг/м<sup>3</sup>, добавка (борат кальция) – 107 кг/м<sup>3</sup>, вода – 288 кг/м<sup>3</sup> – имеет макроскопическое сечение ослабления потока нейтронов всего спектра, равное 0,0644 см<sup>-1</sup>; при замене портландцемента на магнезиальный цемент сечение ослабления возрастает до 0,0846 см<sup>-1</sup>, то есть на 31,4 % [41].

Вид применяемого вяжущего оказывает влияние не только на защитные, но и на другие эксплуатационные свойства бетонов. Так, например, по данным Н.Б. Виноградова, использование вместо портландцемента более дорогих вяжущих на основе жидкого стекла и глиноземистого цемента приводит к существенному изменению жаростойкости бетонов: на растворимом стекле она на 100 °С ниже, а на глиноземистом цементе на 100...200 °С выше, чем у аналогичного состава на портландцементе [42].

### 1.1.3.2. Заполнители для защитных бетонов и растворов

Заполнители являются важной составной частью бетона и обычно занимают до 80% его объема. Они образуют жесткий каркас, который оказывает значительное влияние на процессы структурообразования связующего, реологические свойства смеси, физико-механические и другие эксплуатационные свойства бетона.

Выбор заполнителя определяется требованиями, предъявляемыми к защитным свойствам бетона, местными условиями и технико-экономическими показателями.

Для изготовления радиационно-защитных бетонов применяют природные и искусственные материалы: барит (содержание BaSO<sub>4</sub> ≥ 94%, плотность  $\rho = 4200...4500$  кг/м<sup>3</sup>), магнетит (FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\rho = 4650...4800$  кг/м<sup>3</sup>), гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\rho = 5260$  кг/м<sup>3</sup>), лимонит (2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O,  $\rho = 4140...4280$  кг/м<sup>3</sup>), ильменит (FeTiO<sub>3</sub>,  $\rho = 4600...4800$  кг/м<sup>3</sup>), частицы чугуна, извлеченные из

шлака (диаметром 5–14 мм,  $\rho=7200$  кг/м<sup>3</sup>), чугунную (диаметром 0,3...8 мм,  $\rho=7600$  кг/м<sup>3</sup>) или свинцовую дробь (диаметром 0,1...8 мм,  $\rho=11300$  кг/м<sup>3</sup>), электротермические фосфорные шлаки (отходы, возникающие при получении фосфора,  $\rho=5800...6200$  кг/м<sup>3</sup>), ферросилиций (частицы диаметром 0,12 мм,  $\rho=6300$  кг/м<sup>3</sup>), специальные железистые гранулы ( $\rho=6800...7500$  кг/м<sup>3</sup>), железистый песок ( $\rho=7500$  кг/м<sup>3</sup>) и др. В качестве борсодержащих заполнителей, применяемых для бетонов, эффективно ослабляющих нейтронное излучение, рекомендуется использовать борокальцит,  $B_4S$ , фритт на основе смеси  $B_2O_3+SiO_2+Na_2O$ ; в качестве заполнителей, содержащих кристаллизационную воду, – лимонит, гидрогенит, серпентинит, брусит [31, 44].

Многие заполнители в условиях нормального твердения являются инертными материалами, то есть при нормальном воздушно-влажном твердении они практически не взаимодействуют с цементом. К таким заполнителям относят магнетит, хромит, барит, ставролит, везувиан, авгит [45]. Их влияние проявляется в формировании структуры бетона, обусловленном пустотностью использованной смеси заполнителей разных фракций, а также в изменении характера и прочности контакта поверхности заполнителя с цементным камнем.

К реакционноспособным заполнителям относят лимонит, боксит, брусит, причем для заполнителей и особенно наполнителей из лимонитовых руд и бокситов характерна достаточно высокая реакционная способность: они энергично взаимодействуют с гидроксидом кальция, выделяющимся при твердении цемента, и образуют гидроферриты кальция и трехкальциевый гидроалюминат – гидратные фазы, устойчивые при температурах до 150 °С. Однако формирование контактной зоны из шестиводного гидроалюмината кальция и гидросульфалюмината кальция (в присутствии двухводного гипса) может привести к возникновению значительных структурных напряжений, снижению прочности сцепления с цементным камнем и повышению дефектности структуры материала. Например, исследование бетонных конструкций, имевших дефекты в виде трещин, каверн и др., позволило установить, что разрушение ряда конструкций, возведенных в разное время в Японии, обусловлено применением реакционноспособного заполнителя. Трещины и другие дефекты в бетоне в рассмотренных случаях были вызваны образованием гелеобразных продуктов, что приводило к значительному увеличению объема твердой фазы в затвердевшем бетоне [46].

Химически малоактивные заполнители при твердении бетонов не претерпевают изменений, но оказывают значительное влияние на процессы структурообразования цементного камня в контактном слое [47]. Формирование контактных слоев начинается на стадии затворения бетонной смеси. Для плотного примыкания цементного теста к поверхности заполнителя необходимо обеспечить его хорошую смачиваемость водой и водными

растворами. Это способствует разрушению и удалению пленок пыли, глины, пузырьков воздуха, адсорбированных поверхностью заполнителя.

Гидрофильность поверхности заполнителя увеличивают, обрабатывая ее растворами некоторых поверхностно-активных веществ, например ЛСТ или водорастворимых смол [45, 48, 49]. Влияние водорастворимых смол на свойства поверхности заполнителей и возникновение контактных зон при твердении бетона исследовано О.В. Кунцевичем и И.И. Петренасом [50]. Показано, что введение смол в воду затворения уменьшает краевой угол смачивания в 2...3 раза. Отмечено также положительное влияние добавки водорастворимых смол на вязкость цементного теста. Так, например, 1%-й раствор смолы МЭГ-2 позволяет снизить вязкость цементного теста в 2...2,2 раза [48].

На **стадии уплотнения бетонной смеси** обеспечивается формирование структуры с заданными показателями, в качестве которых используют толщину прослойки вяжущего вещества между зернами заполнителя, однородность распределения заполнителя по объему бетонной смеси, объем вовлеченного воздуха, коэффициент уплотнения и др.

По данным С.С. Гордона, оптимальная толщина прослоек цементного теста между зернами мелкого заполнителя, обеспечивающая сплошность контакта цементного теста (камня) и заполнителя, составляет 40...100 мкм [51].

На адгезионную прочность цементного камня значительное влияние оказывают водоцементное отношение, а также размеры и форма заполнителей. При повышенных значениях отношения В/Ц за счет водоотделения при виброуплотнении, седиментации цемента и последующей контракции под зерном крупного заполнителя образуются пустоты и ослабленные зоны с пониженным содержанием гидратных новообразований и цементного камня. Образование таких зон приводит к нарушению плотности контакта и уменьшению прочности бетона [45, 47].

Исследование зависимости прочности сцепления цементного камня с поверхностью заполнителя от крупности его зерен показало, что она уменьшается с увеличением крупности по линейному закону [52].

Существует несколько мнений относительно максимальной крупности зерен заполнителя. Например, Т. Егер считает, что для тяжелых рудных заполнителей максимальный размер зерен может быть 75–130 мм, а по мнению А.Н. Комаровского, наибольший размер крупного заполнителя не должен превышать 80 мм [21, 53]. Однако опыт приготовления и укладки специальных тяжелых бетонов показывает, что использование крупного заполнителя с максимальной крупностью нецелесообразно, так как это может привести к образованию локальных неплотностей и каверн, а также затруднит укладку и уплотнение бетона. Поэтому лучше использовать заполнитель с максимальной крупностью 25–40 мм [21, 52, 54].



Значительное влияние на свойства бетона оказывает также форма зерен заполнителя. Многие исследователи считают целесообразным применение заполнителей окатанной формы. Наличие плоских и удлинённых примесей приводит к снижению плотности и однородности бетона [31, 42, 54...56].

На **стадии схватывания** инертная поверхность заполнителя является подложкой, облегчающей образование кристаллических зародышей. В последующем их размеры увеличиваются быстрее, чем у кристаллов в межзерновом пространстве. Это приводит к увеличению плотности контактного слоя цементного камня, но одновременно увеличивает внутренние напряжения и дефектность кристаллической структуры, так как перекристаллизация новообразований протекает в стесненных условиях [45]. Указанные процессы изменяют структуру и свойства контактной зоны цементного камня: вследствие повышения плотности она приобретает большую прочность при сжатии, а за счет укрупнения кристаллов и накопления дефектов структуры – пониженную прочность при растяжении [52].

Адгезия инертного заполнителя к цементному камню, обусловленная эпитаксиальным срастанием контактных новообразований с поверхностью заполнителя, позволяет достичь прочности сцепления не более 1,0 МПа. Любые дефекты контактной зоны, вызванные плохим смачиванием, избытком воды и другими факторами, могут значительно уменьшить эту величину [57].

При использовании особо тяжелых заполнителей влияние адгезии более значительно. Так, например, по данным авторов работы [57], прочность сцепления цементного камня с поверхностью стекла и полированных стальных шаров составляет 0,1 МПа. Однако практически адгезионное сцепление поверхности заполнителей с цементным камнем изменяется сравнительно в небольших пределах и лишь при использовании таких заполнителей, как слюда (или при ее вкраплениях в заполнители). Величина этого вида сцепления практически приближается к нулю [52].

В большинстве случаев удельный вес в прочности бетона механического сцепления меньше, чем в прочности адгезионного контакта. Однако роль механического сцепления на практике оказывается, как правило, более значительной, чем роль адгезионного сцепления. Особенно возрастает роль механического сцепления при использовании прочных заполнителей со значительным макрорельефом поверхности, обеспечивающим срез раствора на большой площади. Влияние макрорельефа (глубина рельефа более 100 мкм) на величину механического сцепления изучено только для бетонов на крупном заполнителе из стали. В этом случае с увеличением макрорельефа прочность бетона повышается на 30 % [52].

Увеличение микрорельефа (глубина рельефа менее 100 мкм) поверхности заполнителя также увеличивает прочность бетонов. Причем с повыше-

нием прочности раствора влияние микрорельефа более значительно. Так, например, при прочности раствора 16 МПа появление микрорельефа на заполнителе не влияет на прочность бетона, а при прочности раствора 38 МПа прочность бетона повышается на 22 % при глубине рельефа 10 мкм и на 33 % – при глубине рельефа 35 мкм.

Кроме крупности, формы и характера поверхности заполнителей значительную роль в формировании структуры и прочностных свойств бетона оказывают также гидрофизические свойства и активность поверхности заполнителей. Свежеиздробленные заполнители вследствие ионизации поверхности приобретают физико-химическую активность, что способствует увеличению прочности бетона. По данным К.А. Адамчика, прочность бетона на свежеиздробленных заполнителях на 20...50 % выше, чем прочность бетонов на заполнителях, находившихся некоторое время на воздухе [58].

Важным показателем качества сформированной структуры бетона является его прочность, которая в значительной степени зависит от прочности заполнителя, а также от прочности контакта цементного камня с поверхностью заполнителя (адгезионного и механического сцепления). На рис. 1.6 показана зависимость прочности бетонов, приготовленных на растворах прочностью выше 20 МПа, от водоцементного отношения [52].

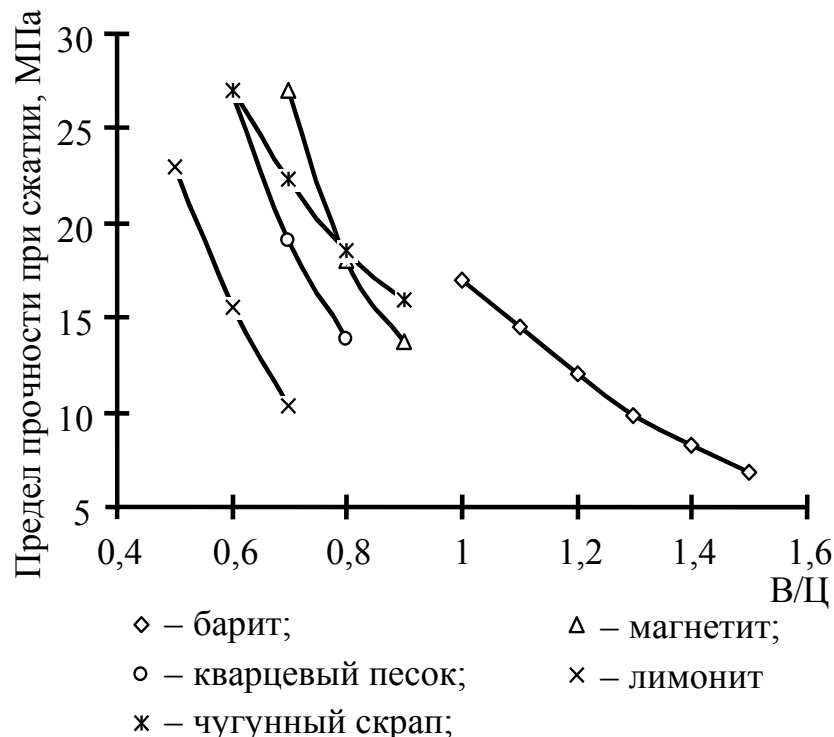


Рис. 1.6. Зависимость прочности бетона на разных заполнителях от водоцементного отношения

Как видно из рис. 1.6, использование более прочных заполнителей приводит к увеличению прочности бетона. Причем у всех бетонов на указанных заполнителях, кроме баритового, происходит значительное изменение прочности в небольшом интервале изменения В/Ц.

Исследование действия нейтронного излучения на различные виды заполнителей показывает, что поток нейтронов может вызывать в облучаемом материале образование дефектов кристаллической решетки, частичный или полный полиморфный переход, аморфизацию кристаллических веществ. Эти структурные изменения могут проявляться в неизотропной линейной деформации образцов (до 6...7%), увеличении объема (до 18%) и уменьшении плотности (до 15%) [22]. Облучение заполнителей потоком нейтронов плотностью до  $10^{23}$  нейтрон/м<sup>2</sup> не приводит к заметным изменениям их свойств.

При плотности потока больше  $10^{23}$  нейтрон/м<sup>2</sup> начинаются деформационные изменения, которые при плотности  $10^{24}$  ...  $10^{25}$  нейтрон/м<sup>2</sup> достигают максимального значения и стабилизируются. Наибольшие объемные деформации (до 22%) при облучении потоком нейтронов из силикатных пород испытывают заполнители, состоящие в основном из кварца и полевого шпата (кислого или нейтрального); меньшие деформации ( $\leq 13\%$ ) – из пород, содержащих одновременно полевошпатовую амфиболу и пироксены, и минимальные деформации ( $\leq 9\%$ ) – из пород на основе пироксенов и оливинов. Карбонатные породы менее чувствительны, чем силикатные: объемные деформации доломита под действием потока нейтронов  $5 \cdot 10^{24}$  м<sup>-2</sup> составляют до 3%, а известняка – до 1%. С ростом флюенса нейтронов степень радиационного изменения свойств пород увеличивается и стремится к насыщению или завершается саморазрушением [59].

С увеличением температуры облучения степень радиационного изменения свойств уменьшается вследствие преимущественного отжига дефектов в минералах при облучении. Наиболее значительно влияние температуры проявляется у силикатных пород (магматических и осадочных); увеличение температуры облучения с 40 до 100, 200 и 270 °С эквивалентно уменьшению флюенса нейтронов, соответственно, в 3...5, 5...8, 10...20 раз. Влияние температуры на радиационное изменение карбонатных пород и руд в диапазоне 40...270 °С малозаметно, что позволяет рекомендовать их для изготовления радиационно-стойкого бетона защиты реакторов АЭС [53].

*Для повышения радиационной стойкости целесообразно применять литые бетоны и растворы с большой подвижностью и повышенным расходом цемента, так как с увеличением объема цементного камня в растворе и бетоне при облучении в них преобладают положительные структурные изменения, что повышает прочность и модуль деформаций после облучения; повышению радиационной стойкости бетонов и растворов на ра-*

диационно-чувствительных заполнителях способствует снижение их крупности [22].

Применение особо тяжелого бетона на эффективных заполнителях позволяет на 30% уменьшить толщину защитных конструкций по сравнению с вариантом из обычного бетона [21, 60].

### 1.1.3.3. Модифицирующие добавки

Для улучшения защитных свойств бетонов и растворов рекомендуется вводить в их состав модификаторы: соли стеариновой и других жирных кислот в количестве 2,5...3,5 % (в частности, соли свинца, висмута, вольфрама, циркония, железа, олова, кадмия, лития, бария) [61].

Значительно улучшает защитные свойства бетона наличие бария в составе портландцемента [31]. Так, например, слой обычного цементного камня толщиной в 10 мм снижает интенсивность потока  $\gamma$ -квантов в 1,52 раза, цементного камня с 30 % BaO – в 2 раза, а такой же слой свинца – в 2,65 раза [62].

Для повышения вероятности захвата медленных и тепловых нейтронов без образования жестких  $\gamma$ -лучей в бетон добавляют соединения бора, например колеманит, датолит, борокальцит [33].

По мнению Т. Егера, введение в бетон бора в количестве 15 кг/м<sup>3</sup> позволяет на 22...25% уменьшить толщину защитной конструкции [21]. Такое же содержание бора в бетоне (в пересчете на элементарный бор) рекомендует В.Б. Дубровский [31]. Увеличение содержания бора свыше 15 кг/м<sup>3</sup> неэффективно, так как толщина защиты при этом уменьшается незначительно, а себестоимость таких бетонов значительно возрастает [28]. Кроме того, соединения бора отрицательно влияют на процессы твердения, существенно снижают прочность растворов и бетонов [23]. Например, у бетона на основе портландцемента, стальной дроби и железистого песка при введении бора прочность снижается с 29,8 до 23,3 МПа [31, 63]. Для предотвращения негативного влияния природных соединений бора на процессы схватывания и твердения бетона в качестве добавок рекомендуется применять химически нейтральные спеки бора в виде его карбидов ( $B_6C$ ,  $B_4C$ ,  $B_3C$ ), бой борного стекла, датолитовую руду или вводить ускорители твердения (например хлорид кальция) [21, 22, 43].

Обобщая опыт применения борсодержащих бетонов, В.Б. Дубровский и М.Я. Кулаковский считают, что борирование наиболее эффективно для изготовления жаропрочных безводородных бетонов и целесообразно при сооружении биологических защит стационарных ядерных реакторов [28].

Для улучшения удобоукладываемости особо тяжелых бетонных и растворных смесей можно использовать те же пластифицирующие добавки, что и для обычных бетонов [31]. Кроме того, для улучшения пластических

свойств бетонных смесей рекомендуется увеличивать содержание мелкодисперсной составляющей путем добавления золы-уноса. Эта добавка не оказывает отрицательного влияния на прочность и долговечность бетона [25].

В работе [64] рассматриваются технология и особенности применения в бетонах добавки МЛ-1, суперпластификаторов С-3 и «Дофен», а также приводятся сведения об их технико-экономической эффективности при возведении монолитных строительных конструкций Запорожской, Южно-Украинской, Ровенской, Хмельницкой и Балаковской АЭС.

Исследование влияния высоких доз  $\gamma$ -излучения (5,1...17,3 МГр) на меламиновые и нафталиновые суперпластификаторы и бетоны, полученные с их применением, показало, что облучение ускоряет процесс полимеризации смол, причем эффект ускорения полимеризации для водных растворов добавок проявляется сильнее, чем для порошкообразных. Внешний вид и прочность образцов в процессе облучения не изменялись [65].

Для увеличения сроков схватывания бетона на основе быстросхватывающегося гипсоглиноземистого цемента и улучшения его защитных свойств в бетон добавляют 0,2...0,3% буры [56].

Введение добавок следует проводить в соответствии с техническими условиями, а способ и время хранения определять в зависимости от условий производства либо от требований, изложенных в инструкции [31].

Операции приготовления, транспортирования и укладки особо тяжелых бетонов и растворов производятся аналогично таким же операциям для обычных бетонов и растворов, однако для радиационно-защитных бетонов существует ряд технологических особенностей.

#### 1.1.3.4. Технологии изготовления особо тяжелых бетонов

Для приготовления особо тяжелой бетонной смеси можно использовать обычное оборудование. Но при этом необходимо учитывать более сильное механическое воздействие на лопасти и корпус бетономешалок тяжелых заполнителей бетона, имеющих обычно более острые грани по сравнению с традиционными заполнителями. Для этого объем загрузки бетономешалки сокращают. Так, например, при сооружении бетонной защиты реактора атомной электростанции Академии наук СССР со средней плотностью специального тяжелого бетона  $4300 \text{ кг/м}^3$  объем замеса принимался равным 66 % от объема замеса обычного бетона [56]. При строительстве защиты специальных сооружений на Тихоокеанском испытательном полигоне (Маршалские острова) применялся бетон со средней плотностью  $5300 \text{ кг/м}^3$  на мелком заполнителе из лимонитовой руды и крупном заполнителе из стального скрапа. Для перемешивания в бетономешалку емкостью  $0,57 \text{ м}^3$  загружалось  $0,382 \text{ м}^3$  компонентов бетона, а в бетономешалку емкостью  $3,82 \text{ м}^3$  – только  $1,53 \text{ м}^3$  [67].

Время перемешивания особо тяжелой бетонной смеси необходимо увеличивать. В соответствии с «Инструкцией по проектированию составов и приготовлению бетонов на специальных тяжелых заполнителях» продолжительность перемешивания принимается равной 2 минуты [66]. Однако, как показала практика строительства российских и зарубежных атомных электростанций, время перемешивания смеси может существенно различаться в зависимости от вида заполнителя: для бетонной смеси на гематитовой криворожской руде – 1,5 минуты, на металлическом скрапе и обычном песке – 1 минута, на лимонитовой руде – 3,3 минуты [56].

В процессе смешивания компонентов некоторых бетонов возникают трудности при обеспечении равномерности распределения частиц заполнителя по объему смеси. Магнитное взаимодействие между крупным заполнителем из скрапа и мелким из магнетитовой руды приводит к нарушению сплошности контакта крупного заполнителя с цементным раствором вследствие блокировки его поверхности мелким заполнителем. Для устранения этого явления цемент и воду загружают в бетономешалку вместе с крупным заполнителем и перемешивают до образования пленки цементного теста вокруг зерен крупного заполнителя. Затем при постоянном перемешивании загружают мелкий заполнитель и дополнительное количество цемента и воды.

При транспортировке особо тяжелой бетонной смеси необходимо принимать меры, предотвращающие ее переуплотнение. При доставке бетонной смеси автотранспортом следует применять автобетономешалки, в которых смесь дополнительно перемешивается. Транспортировка особо тяжелых бетонных смесей по трубам с помощью бетононасосов вполне допустима, однако при этом необходимо избегать жестких рукавов и труб большой длины [21, 31, 56, 68].

Бетоны на металлическом скрапе, обладающие повышенной способностью к расслоению при транспортировке, целесообразно готовить в непосредственной близости от места укладки [67].

Укладка особо тяжелых смесей должна производиться горизонтальными слоями с обязательным тщательным и равномерным по глубине и площади слоя уплотнением вибраторами [56]. Толщина бетонируемого слоя не должна превышать 30 см [68].

Для предотвращения расслоения бетонных смесей на металлических заполнителях ряд зарубежных исследователей (Р. Стеферсон [71], И. Генри [69], Т. Егер [21], Р. Галлахер и А. Китцес [70]) считают целесообразным применение раздельного бетонирования, которое можно проводить двумя способами:

1. Методом предварительной укладки (метод «припэкт»), при котором крупный заполнитель с диаметром зерен более 12 мм укладывается слоями толщиной 10...15 см и уплотняется вибраторами или пневмотрамбовками с доведением пустотности до 40...45 %. Затем слой крупного заполнителя

пропитывается нагнетаемым снизу жидким цементным раствором, зерна мелкого заполнителя в котором имеют величину менее 1,2 мм [21, 72].

Изделия, приготовленные по данному методу, имеют небольшую усадку, так как крупные зерна заполнителя непосредственно соприкасаются друг с другом и образуют устойчивый остов.

2. Методом втапливания крупного заполнителя в опалубку с предварительно залитым в нее раствором (пудлинговый метод).

Применение этого метода ограничивается случаями, когда имеется открытая опалубка, относительно свободная от встроенного оборудования, поскольку в других случаях возникают трудности, связанные с перемещением крупного заполнителя. В процессе бетонирования необходим тщательный контроль консистенции раствора для достижения однородности всех слоев.

Анализ способов укладки особо тяжелых бетонных смесей, используемых для заливки центральной части верхней пробки защитного устройства реактора IRR-2 Японского научно-исследовательского института атомной энергии, показал, что при оптимальном размере стальной дроби (диаметром  $d=7,8$  мм), применяемой в качестве крупного заполнителя, наилучшим является первый способ [73].

Целесообразность раздельного бетонирования для специальных тяжелых бетонов отмечается в инструкции ЦНИИПС [66]. Егер считает, что в бетоне на стальных заполнителях из отходов от штамповки почти невозможно предотвратить расслоение; поэтому он рекомендует для такого бетона применять раздельные методы бетонирования [21].

Однако практика укладки специального тяжелого бетона в нашей стране и за рубежом приводит к выводу об осторожности и нецелесообразности широкого применения раздельной укладки при изготовлении защиты, требующей особой плотности и однородности материала, так как при этих способах нельзя гарантировать безусловную равномерность распределения заполнителей по всему объему защиты. Особенно при применении второго способа укладки вследствие неравномерного распределения крупного заполнителя возможно появление отдельных раковин и каверн [31].

Японскими исследователями предложены более совершенные и надежные способы изготовления бетонных изделий высокой плотности: по одному из них вначале в форму укладывают заполнитель, герметизируют форму и создают в ней разрежение, после чего вводят в форму раствор на основе цемента или другого гидравлического вяжущего. По мере заполнения формы в ней продолжают снижать давление. Оптимальная величина разрежения в форме составляет 0,01...0,03 МПа [74]. Другой способ заключается в том, что в форму предварительно укладывают заполнитель, а затем через спиральное трубчатое приспособление, установленное в центре формы, под давлением нагнетают жесткий раствор, одновременно

осуществляя вибрацию, благодаря чему раствор хорошо заполняет пустоты между зернами заполнителя [75].

С учетом опасности возникновения в бетонной защите трещин, а также для уменьшения усадки бетона, рекомендуется обеспечивать максимальное время твердения бетона, осуществляя процесс твердения при пониженном температурном режиме (при положительных температурах) и необходимых влажностных условиях. Для этого производятся обильная поливка бетона (желательно в виде дождевания) холодной водой, укрытие его плотными матами из влагоемкого материала [56].

Приготовление и укладка специальных тяжелых бетонов в зимних условиях не отличаются от приготовления и укладки обычного бетона в тех же условиях: при отрицательных температурах электропрогрев специального тяжелого бетона на рудных заполнителях производится так же, как и обычного бетона; для бетона на стальном и чугунном скрапах электропрогрев не эффективен, и для этих бетонов как в массиве, так и в железобетонных изделиях следует применять паропрогрев (за исключением бетона на колеманитовых рудах) [31, 56].

#### 1.1.3.5. Свойства особо тяжелых бетонов и растворов

В работах [31, 44, 60, 67, 76] рассматриваются физико-механические и деформативные свойства особо тяжелых бетонов и растворов со средней плотностью 3500...9900 кг/м<sup>3</sup>, изготовленных на различных видах вяжущих и заполнителей.

**Базальтовые бетоны** со средней плотностью 2410...2620 кг/м<sup>3</sup> характеризуются большой однородностью плотности и химического состава. Базальты отличаются от обычных заполнителей наличием значительного количества элементов с большим атомным номером (Fe, Ca, Ti, Mn, K), которые хорошо ослабляют нейтроны [21, 31]. Бетоны на базальтовых заполнителях вследствие слабокристаллизованной структуры являются стойкими к воздействию повышенных и высоких температур. Кроме того, температурное расширение базальтового заполнителя близко к аналогичному показателю цементного камня, что также обеспечивает высокую термическую стойкость указанных бетонов [31]. Зерна дробленого базальта имеют угловатую форму. Это ухудшает удобообрабатываемость и способность бетонных смесей к уплотнению, что часто вызывает необходимость повышения величины В/Ц.

Базальтовые бетоны на портландцементе имеют высокие показатели прочности (65...77 МПа), модуля упругости, износостойкости, морозостойкости и низкое водопоглощение [76].

**Лимонитовые бетоны** вследствие невысокой средней плотности лимонита имеют среднюю плотность 2500...2900 кг/м<sup>3</sup>. Однако концентрация химически связанной воды в таких бетонах значительно больше (до



11 % по массе). Допускаемая температура эксплуатации без потери химически связанной воды – 160 °С [31]. По данным И.А. Аршинова, при нагреве до 300 °С из лимонитового заполнителя удаляется до 50 % химически связанной воды, при 500 °С – около 70 %, а при температуре более 800 °С вода испаряется полностью.

Повышенное содержание воды в лимонитовых бетонах способствует повышению защитных свойств по отношению к нейтронному излучению. В работе [55] приведены результаты расчетов, согласно которым применение для футеровки ядерных реакторов лимонитового бетона на портландцементе приводит к уменьшению толщины защиты на 17%, а на глинозёмистом цементе – на 21%.

Лимонитовый бетон имеет относительно небольшую прочностью на сжатие – 14...17 МПа, коэффициент теплопередачи – 0,99...1,63 Вт/(м<sup>2</sup>·К), температурный коэффициент линейного расширения –  $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [67].

Вследствие слоистой структуры заполнителя лимонитовый бетон имеет большую усадку – 0,6...1,2 мм/м [31]. Однако введение стальных заполнителей позволяет снизить величину усадки (до 0,4 мм/м), повысить значения средней плотности (до 3500...4000 кг/м<sup>3</sup>) и прочности (до 35...40 МПа) [56].

**Серпентинитовый бетон** по сравнению с композитами на лимоните содержит большее количество химически связанной воды. Например, при температуре 20°С содержание химически связанной воды в указанном бетоне составляет 10...15%, а при 400°С – 10% [44]. При более высоких температурах (400...500°С) серпентинитовый бетон сохраняет достаточное количество воды, что предотвращает накопление в защите промежуточных нейтронов и делает защиту эффективной для нейтронов всех энергий [31].

Средняя плотность серпентинитового бетона 2300...2600 кг/м<sup>3</sup>, модуль упругости при 20°С – 18200 МПа, при 500°С – 4420 МПа. При нагреве до 650°С серпентинитовый бетон равномерно расширяется, а при дальнейшем увеличении температуры начинается быстрая усадка, вызванная перекристаллизацией кристаллов серпентинита [23].

Применение смесей серпентинита с баритом, магнетитом, стальным и чугунным ломом позволяет повысить среднюю плотность бетона до 4600...4800 кг/м<sup>3</sup> и коэффициент теплопроводности – с 1,26 до 2,67 Вт/(м·К).

**Хромитовый бетон** применяют для изготовления защитных конструкций, испытывающих в процессе эксплуатации воздействия повышенных радиационных нагрузок и температур. Хромитовый бетон на портландцементе, выдерживающий интегральный поток нейтронов  $2,7 \cdot 10^{25}$  нейтрон/м<sup>2</sup> при температуре 200...350°С, описан в [44]. Образцы из хромитового бетона после облучения в указанных условиях сохраняют размеры, форму и достаточно высокую прочность. Наибольшая крупность хромитового заполнителя должна быть не более 20 мм, так как при этом уменьшается раз-

личие абсолютных температурных деформаций вяжущего материала и заполнителя.

**Магнетитовый бетон** по свойствам аналогичен хромитовому бетону: средняя плотность  $4000...4500 \text{ кг/м}^3$ , прочность при сжатии  $50...70 \text{ МПа}$ , модуль упругости при температуре  $T=(20\pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $900 \cdot R_6 < E < 1200 \cdot R_6$ , коэффициент поперечной деформации магнетитовых бетонов –  $0,2...0,23$  [44, 77, 78].

Магнетитовые бетоны характеризуются высокой теплопроводностью: коэффициент теплопередачи составляет  $2,675...3,256 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$ , температурный коэффициент линейного расширения магнетитового бетона  $(9...15) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  [56].

**Гематитовый бетон** имеет аналогичные магнетитовому бетону физико-механические характеристики (средняя плотность  $3800 \text{ кг/м}^3$ ). Особенностью гематитовой руды являются повышенная жесткость и твердость. Это создает трудности при подготовке заполнителя. Вследствие преобладания частиц гематита лещадной формы с острыми гранями необходимо увеличивать расход воды для обеспечения требуемой удобоукладываемости смеси [38].

Тепловой коэффициент линейного расширения гематитового бетона  $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  [77]. Гематитовые бетоны вследствие сильной кристаллизованности заполнителя менее стойки к воздействию температуры, чем магнетитовые [63, 78].

В работе [78] приводится состав радиационно-стойкого гематитового бетона: портландцемент –  $295...315 \text{ кг/м}^3$ , гематитовый крупный заполнитель –  $2150...2650 \text{ кг/м}^3$ , тонкомолотый гематитовый наполнитель –  $295...315 \text{ кг/м}^3$ , вода –  $230...300 \text{ кг/м}^3$ . Средняя плотность бетона указанного состава равна  $3000...3500 \text{ кг/м}^3$ . При радиационной нагрузке до  $7 \cdot 10^{24}$  нейтрон/м<sup>2</sup> линейное расширение бетона равно  $1...2 \%$ . Такой бетон может быть использован в защите при температуре до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , он в 2 раза дешевле хромитового бетона.

Однако в гематитовых и магнетитовых бетонах вследствие высокого содержания железа при поглощении нейтронов возникает вторичное высокоэнергетичное  $\gamma$ -излучение (до  $7,7 \text{ МэВ}$ ), что требует увеличения толщины защиты из гематита или магнетита на  $18...20\%$  по сравнению с защитой из материала с такой же плотностью, но без железа [79].

**Пиритовый бетон** имеет среднюю плотность  $4000 \text{ кг/м}^3$  [85]. Напряжения, возникающие вследствие усадки и ползучести, в бетоне на основе пирита значительно меньше, чем в обычном бетоне, что объясняется высоким модулем упругости и низкой пористостью этого заполнителя.

**Баритовый бетон** широко применяют в качестве защиты от излучений в рентгеновских лабораториях, научных, промышленных и медицинских учреждениях, заменяя дорогой и дефицитный свинец. Средняя плотность

баритовых бетонов – 2700...3800 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии – 16...30 МПа; прочность при растяжении – 8...10 % прочности при сжатии, коэффициент теплопередачи – 1,28...1,98 Вт/(м<sup>2</sup>·К), температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур 20...900 °С – (20...30)·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> [31, 44, 80]. Кроме того, баритовые бетоны имеют большую усадку и низкую стойкость к циклическим температурным воздействиям, что обусловлено крупнокристаллической структурой BaSO<sub>4</sub>, а также высокими и неравномерными температурными деформациями по кристаллическим осям:  $dx = 19 \cdot 10^{-6}$ ,  $dy = 22 \cdot 10^{-6}$ ,  $dz = 35 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> [31]. Это приводит к «расшатыванию» структуры заполнителя и, соответственно, бетона. Учитывая это обстоятельство, баритовые бетоны рекомендуют применять в конструкциях, которые не подвергаются воздействию температур выше 80 °С и испытывают попеременное воздействие отрицательных температур [12, 31, 56, 81].

Наличие в баритовых рудах различных водорастворимых солей ограничивает применение баритовых бетонов на портландцементе в строительстве сооружений, подвергающихся воздействию грунтовых вод.

Вследствие большой атомной массы элемент Ва, составляющий 59 % барита, особенно хорошо ослабляет излучение низких энергий до 0,5 МэВ. Макроскопическое сечение поглощения  $\gamma$ -излучения с энергией 5 МэВ для баритового бетона равно 0,101 см<sup>-1</sup> [82].

В отличие от бетонов на железорудных заполнителях в баритовых бетонах не наблюдается возникновения высоких вторичных  $\gamma$ -излучений. Достаточно высокое макроскопическое сечение выведения быстрых нейтронов бария 0,105 см<sup>-1</sup> обеспечивает большую эффективность баритового бетона для защиты от нейтронного потока [41].

Для регулирования свойств баритовых бетонов используют различные минеральные добавки, увеличивающие среднюю плотность (железная руда, сталь) и содержание химически связанной воды (лимонитовая руда). Добавление лимонита обеспечивает повышение содержания воды в бетоне до 23 %, но средняя плотность бетона уменьшается с 3440 до 3240 кг/м<sup>3</sup>.

Для транспортировки радиоактивных отходов рекомендуется применять стальные сосуды с двойными стенками, пространство между которыми заполняется бетонной смесью из портландцемента и тяжелых заполнителей, в качестве которых используются дробленые барит и гематит. Непосредственно после схватывания емкость закрывается для предотвращения испарения воды. Средняя плотность бетона >3500 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии через 28 сут твердения – 40...60 МПа, содержание воздушных микропор – 4...7 % [83].

**Строительные растворы и бетоны на высокоплотном стеклзаполнителе.** В работах [30, 84...87] приведены составы эффективных строительных растворов и бетонов, изготовленных на основе высокоплот-

ного стеклозаполнителя, содержащего до 71 % оксида свинца. Радиационно-защитные растворы на основе высокоглиноземистого цемента рекомендуется использовать для проведения срочных ремонтно-восстановительных работ на объектах атомной энергетики и изготовления различных строительных деталей и изделий [30, 84...86]. Растворы имеют среднюю плотность 4000...4150 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии (через 3 сут) – 40...54 МПа, предел прочности при изгибе (через 3 сут) – 5,7...7,7 МПа, общую пористость – 3,8...6,8 %, водопоглощение – 1,3...2,3 %, усадку – 0,036...0,096 %, температурный коэффициент линейного расширения (в интервале 20...120°С) – (7,1...7,3)·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>, коэффициент линейного ослабления при энергии фотонов 1,25 МэВ – 0,22...0,23 см<sup>-1</sup>, коэффициент радиационной стойкости (при поглощенной дозе 1,5 МГр) – 0,96.

Из особо тяжелого бетона на стеклозаполнителе рекомендуется изготавливать ограждающие конструкции хранилищ радиоактивных отходов [87]. Такие бетоны имеют среднюю плотность 3800...4200 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии – 20...100 МПа, предел прочности при изгибе – 8...10 МПа, водопоглощение – 1,0...1,4 %, усадку – 0,1...0,3 мм/м, коэффициент линейного ослабления при энергии фотонов 0,66...1,5 МэВ – 0,27...0,35 см<sup>-1</sup>, коэффициент радиационной стойкости (при поглощенной дозе 2,5...3,0 МГр) – 0,9.

**Радиационно-защитные материалы на глетглицериновом цементе.** Глетглицериновый цемент получают совмещением оксида свинца (свинцовый глет) и раствора глицерина [88]. При оптимальном соотношении компонентов (технический глицерин – 14,6, оксид свинца – 83,4, вода – 2,0%) цементный камень имеет среднюю плотность 4570 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии – 23 МПа и водопоглощение за 24 часа – 0,96%. Использование высокоплотных заполнителей и дисперсно-армирующей добавки позволяет повысить среднюю плотность (до 5050...9580 кг/м<sup>3</sup>) и предел прочности при сжатии (до 28...35 МПа) материала [89...91]. Композиции на глетглицериновом цементе рекомендуется применять для изготовления штучных радиационно-защитных строительных изделий.

**Серные радиационно-стойкие материалы.** В настоящее время полноценный опыт использования серных композиционных материалов при строительстве объектов атомной промышленности отсутствует. Существует несколько научно-исследовательских работ, указывающих на перспективность использования серы для изготовления материалов, эксплуатирующихся в условиях воздействия радиации. Например, в работе [92] представлены результаты исследований эксплуатационных свойств и технология изготовления серных материалов, предназначенных для капсулирования радиоактивных и высокотоксичных отходов. В предлагаемом способе указанные отходы применяются в качестве наполнителей и заполнителей. В этой работе в качестве наполнителя была использована зола рота-

ционной печи, содержащая радиоактивные и токсичные вещества. Для повышения прочности и предотвращения выщелачивания отходов в состав материала в качестве модифицирующей добавки вводится сульфид натрия. Полученный композиционный материал характеризуется относительно высокими эксплуатационными свойствами (табл. 1.5 и 1.6).

Т а б л и ц а 1 . 5

Прочность серного материала, предназначенного для капсулирования радиоактивных и токсичных отходов

Состав	Содержание золы, %	Прочность при сжатии, МПа
Модифицированный серный цемент (МСЦ)	–	17,7±3,7
МСЦ + зола ротационной печи	20	29,8±2,1
	43	30,5±1,8
МСЦ + мелкодисперсная зола	40	29,7±4,5
	55	28,4±2,3

Т а б л и ц а 1 . 6

Результаты теста на токсичность ЕРА

Состав	Содержание токсичных элементов	
	кадмий (Cd)	свинец (Pb)
Зола	85,0	46,0
45% МСЦ + 55% золы	1,5	2,4
53% МСЦ + 40% золы + 7% Na <sub>2</sub> S	0,1	1,0

П р и м е ч а н и е . Допустимый уровень по тесту ЕРА для Cd – 1,0, для Pb – 5,0.

Как видно из табл. 1.5 и 1.6, модифицированное серное вяжущее обеспечивает надежную герметизацию отходов (аналогичные результаты получены по выщелачиванию радиоактивных отходов) и позволяет получить изделия, имеющие достаточно высокие показатели механических свойств. Кроме того, разработанные материалы имеют высокую био-, термо- и радиационную стойкость (табл. 1.7 и 1.8).

Т а б л и ц а 1 . 7

Результаты испытаний на термическую стойкость

Состав	Содержание золы, %	Прочность при сжатии, МПа	
		до	после*
МСЦ + зола ротационной печи	20	29,8±2,1	29,9±19,8
	43	30,5±1,8	30,5±6,4

П р и м е ч а н и е . \* – приведена прочность при сжатии после 30 циклов попеременного нагревания до +60 °С и охлаждения до –40 °С.

Т а б л и ц а 1 . 8

Результаты испытаний на радиационную стойкость  
(поглощенная доза 1 МГр)

Состав	Прочность при сжатии, МПа	
	до испытания	после испытания
МСЦ	17,0±3,7	13,4±6,5
Разработанный материал	20,4±7,2	21,7±6,9

Анализируя результаты экспериментальных данных, авторы указанной работы делают вывод о сложности выявления влияния радиации на прочность разработанного материала.

Предложены также составы серных бетонов для защиты от радиационного воздействия естественных радионуклидов [93]. Для изготовления таких бетонов предложено использовать ультраосновные горные породы с содержанием радионуклидов не более  $10^{-6}$  нуклон/кг.

**Бетоны на металлических заполнителях.** Такие бетоны производят на искусственных заполнителях – специально приготовленных металлических обрезках, шариках, роликах, цилиндрах и др. Металлические заполнители изготавливают из углеродистой стали, чугуна, свинца и различных отходов металлургической промышленности: дробленого шлака из мартеновских печей, крицы, пыли, получаемой из обеспыливающего оборудования, используемого на металлообрабатывающих предприятиях. Так, для изготовления радиационно-защитных строительных растворов на портландцементе со средней плотностью  $>3150$  кг/м<sup>3</sup> предлагается в качестве наполнителя использовать тяжелую пыль, образующуюся при выплавке стали [83].

Высокими радиационно-защитными свойствами обладают бетоны на свинцовом заполнителе. Так, например, для изготовления биологической защиты и ограждающих конструкций АЭС предлагается особо тяжелый бетон на основе алюминатного цемента и свинца. Расходы материалов на 1 м<sup>3</sup> бетона составляют: цемента – 300 кг, свинца в порошке – 1900 кг, крупных свинцовых гранул – 6200 кг, воды – 98 л, пластификатора – 2 кг. Средняя плотность такого бетона – 8500 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при сжатии – 30 МПа, при растяжении – 6 МПа. В качестве добавок в такой бетон рекомендуются лимонит, серпентин, турмалин и др. [31]. На свинцовом заполнителе разработан также радиационно-защитный бетон со средней плотностью 9900 кг/м<sup>3</sup> [84].

Бетоны на чугунном ломе, на свинцовой дробе, на металлическом скрапе в виде обрезков, отходов от штамповки металла, на отходах от производства феррофосфора, феррокремния со средней плотностью 3600...6800 кг/м<sup>3</sup> имеют несколько худшие механические свойства, чем обычные бетоны: модуль упругости  $(1...2,3) \cdot 10^4$  МПа, прочность – 6...11,5

МПа, усадка через 6 мес. – 0,45 мм/м, полная усадка – 0,75 мм/м, температурный коэффициент линейного расширения –  $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Это объясняется сложностью обеспечения однородности распределения компонентов по объему бетона. Кроме того, трудно осуществить качественный контакт заполнителя с цементным камнем [31, 78].

Недостатками особо тяжелых бетонов на железном ломе являются также активация железных включений под действием нейтронного потока и выделение жестких вторичных излучений.

Исследования, выполненные В.Б. Дубровским, показали, что изменения свойств растворов при воздействии ионизирующих излучений практически не отличаются от изменений свойств бетонов на тех же заполнителях в аналогичных условиях [22]. Растворы на основе тяжелых заполнителей из железных руд, хромита, барита обладают достаточно хорошей радиационной стойкостью.

Растворы на заполнителе из серпентинита характеризуются умеренными радиационными деформациями. При облучении интегральным потоком нейтронов  $5 \cdot 10^{24}$  нейтрон/м<sup>2</sup> средняя плотность образцов снижается на 3,4%, линейные размеры увеличиваются на 1,3%. Коэффициент радиационной стойкости при дозе  $17 \cdot 10^{24}$  нейтрон/м<sup>2</sup> равен 0,36. Теплопроводность серпентинитовых растворов имеет тенденцию к снижению по мере увеличения дозы облучения [22].

Радиационные деформации растворов на заполнителе из гематитовой руды приблизительно равны деформациям серпентинитовых растворов, но прочность образцов растворов после облучения не изменяется по отношению к прочности при сжатии контрольных горячих образцов, а модуль упругости увеличивается более чем в два раза [38].

Наибольшей стойкостью к действию ионизирующих излучений обладают цементные растворы с заполнителем из хромитовой руды. При интенсивности облучения до  $8 \cdot 10^{24}$  нейтрон/м<sup>2</sup> средняя плотность, геометрические размеры и прочность образцов такого раствора не изменяются. Температурная деформативность хромитовых растворов стабильна; поэтому их применяют для изготовления защитных экранов, подвергающихся большим радиационным нагрузкам и, следовательно, нагревающимся до значительных температур.

У раствора на кварцевом песке снижение средней плотности начинается при нагрузке  $0,2 \cdot 10^{24}$  нейтрон/м<sup>2</sup> и достигает максимума в 16% при интегральном потоке  $(2 \dots 3) \cdot 10^{24}$  нейтрон/м<sup>2</sup>. Этому соответствуют линейное расширение образца раствора (до 6 %) и резкое снижение прочности при сжатии [22].

Таким образом, особо тяжелые бетоны, имеющие повышенную прочность и долговечность, являются универсальным и эффективным материалом для защиты от радиационных воздействий. Такие бетоны способны

без существенного ухудшения строительно-технических свойств выдерживать длительное действие радиации с интегральным потоком нейтронов до  $5 \cdot 10^{24}$  нейтрон/м<sup>2</sup> при рабочих температурах до 500 °С.

## 1.2. Традиционные строительные материалы на основе серы

Серные строительные материалы (ССМ) относятся к специальным видам композиционных материалов, при изготовлении которых в качестве связующего применяется сера или серосодержащие отходы.

Серные СМ получают обычно путем смешения расплавленной серы с наполнителем, заполнителями и специальными добавками. В качестве наполнителей и заполнителей могут применяться все известные материалы, используемые при изготовлении цементных растворов и бетонов [94, 95].

К положительным свойствам ССМ прежде всего относятся: технологичность бетонных и растворных смесей; быстрый набор прочности, связанный только с периодом охлаждения и кристаллизации серы; относительно высокая прочность; стойкость к действию агрессивных сред, особенно к действию солевой и кислотной агрессии; низкое водопоглощение и, следовательно, высокая морозо- и водостойкость.

Высокое качество изделий, простота технологии получения, а также низкая стоимость расходуемых материалов позволяют серным материалам быть конкурентоспособными по отношению к традиционным вяжущим веществам.

Наиболее перспективны серные строительные материалы для изготовления конструкций, в период эксплуатации которых предъявляются повышенные требования по стойкости к агрессивным средам, морозо- и атмосферостойкости, непроницаемости. К таким конструкциям относятся: элементы дорожных покрытий (тротуарные плитки, торцовые шашки, бортовые камни, дорожные ограждения); конструкции, подверженные солевой агрессии (полы, сливные лотки, фундаменты); инженерные сооружения (коллекторные кольца, канализационные трубы, очистные сооружения); футеровочные блоки.

В Канаде фирмами «Sulphur Innovation Ltd» (SIL), «H.P. Sulfur concrete» и другими налажен выпуск в промышленных масштабах серного бетона для сборных и монолитных конструкций [96]. Серные строительные материалы успешно применяются в странах Ближнего Востока, Мексике, США, Венесуэле и других [97].

Однако серные строительные материалы имеют ряд недостатков: низкую термо- и огнестойкость, повышенную хрупкость, низкую стойкость в щелочных средах. Эти и некоторые другие недостатки можно частично устранить путем подбора оптимальных составов ССМ, использованием рациональной технологии изготовления, пластификаторов и стабилизаторов.



Несмотря на недостатки, интерес к серным материалам у нас в стране и за рубежом не снижается. Это связано не только с увеличением добычи природной серы, но и с повышением объемов ее получения как побочного продукта при очистке нефти, природного газа, топочных газов и др.

### 1.2.1. Материалы для серных бетонов

В состав серных строительных материалов входят: связующее, наполнитель, заполнители и модифицирующие добавки. В качестве вяжущего вещества в серных материалах используют техническую серу или серосодержащие отходы различных производств, в качестве наполнителей и заполнителей – природные и искусственные материалы с соответствующей крупностью зерен. Для регулирования свойств серных материалов на стадии приготовления, а также для получения высококачественных материалов со стабильными во времени свойствами в состав серных композиций вводят различные модифицирующие добавки.

Свойства серного материала во многом зависят от его состава. Каждый компонент, входящий в состав ССМ, оказывает значительное влияние как на реологические свойства бетонной смеси, так и на физико-механические и эксплуатационные свойства затвердевшего материала. Поэтому влияние каждого компонента должно быть учтено не только на стадии приготовления, но и на стадии проектирования материала.

#### 1.2.1.1. Сера и ее физико-химические свойства

Элементарная сера имеет большое число различных аллотропных модификаций (табл. 1.9). Это объясняется высокой способностью атомов серы соединяться друг с другом с образованием кольцевых или цепных молекул. Физические и химические свойства серы в значительной степени определяются ее аллотропным составом [98...104].

Наиболее стабильными аллотропами твердой серы являются ромбическая сера, моноклинная сера и полимерная сера. При обычной температуре устойчива ромбическая сера ( $\alpha$ -сера), кристаллы которой имеют форму октаэдров. Ромбическая сера плавится при температуре 112,8 °С (при быстром нагревании). При температурах выше 95,6 °С устойчива моноклинная сера ( $\beta$ -сера), которая плавится при 119,3 °С. Ее кристаллы имеют форму длинных иглообразных призм. Переход одной из этих форм в другую происходит не мгновенно, а со временем, в зависимости от температуры. Этим объясняется различие в температурах плавления ромбической и моноклинной серы.

Жидкая сера содержит три аллотропические модификации ( $S_\lambda$ ,  $S_\mu$  и  $S_\pi$ ), количественное содержание которых зависит от температуры расплава. Обычно различие между модификациями  $S_\mu$  и  $S_\pi$  не принимается во вни-

мание, и они обозначаются  $S_{\mu}$ . Если сильно нагретую серу влить в холодную воду, то получится коричнево-желтая вязкоэластичная масса, которая получила название пластической или полимерной серы.

Т а б л и ц а 1 . 9

Характеристика аллотропов серы

Наименование аллотропа	Кристаллическое описание					$T_{пл}, ^\circ C$
	Постоянные решетки			$N_{ат}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$			
Циклогексасера $S_6$	10,18	–	4,28	18	2209	50...60
Циклогептасера $S_7$	21,77	20,97	6,09	112	2090	39
Циклооктасера $S_8$	10,46	12,86	24,48	128	2069	112,8
	10,77	10,84	10,92	48	1940	119,3
	8,44	13,02	9,35	32	2190	20
Циклононасера $S_9$	–	–	–	–	–	–
Циклодекасера $S_{10}$	–	–	–	–	–	–
Циклоундекасера $S_{11}$	–	–	–	–	–	–
Циклододекасера $S_{12}$	4,73	9,10	14,75	24	2036	–
Циклооктадекасера $S_{12}$	21,15	11,44	7,58	72	2090	128
	10,75	7,25	12,25	36	–	–
Циклоикозасера $S_{20}$	18,58	13,18	8,60	80	2016	124
Полимерная сера $S_{\infty}$	13,8	8,1	9,25	160	2010	75...105
	8,24	–	9,15	–	–	–
	9,02	8,33	4,58	–	–	–
	4,58	–	16,32	–	–	–
	14,12	–	14,14	–	–	–

Пр и м е ч а н и е :  $N_{ат}$  – число атомов в элементарной ячейке;  $\rho$  – средняя плотность;  $T_{пл}$  – температура плавления.

Пластическая сера содержит  $S_{\lambda}$ , растворимую в сероуглероде, и  $S_{\mu}$ , которая в сероуглероде нерастворима. При 115 °С расплавленная сера содержит 3,6 %, при 170 °С – 13 %, при 220 °С – 32 % и при 445 °С – 37 % нерастворимой формы  $S_{\mu}$ . При обычных температурах сера модификации  $S_{\mu}$  превращается в серу  $S_{\lambda}$  (причем при отсутствии катализаторов – крайне медленно), а сера  $S_{\lambda}$  переходит в ромбическую серу. Скорость перехода полимерной серы в другие аллотропные формы составляет около 7 % в месяц. Путем добавления небольшого количества йода или других веществ можно задержать процесс превращения, увеличивая тем самым устойчивость пластической серы.

При резком охлаждении насыщенного раствора серы в бензоле или спирте образуется перламутроподобная модификация  $S_{\gamma}$ , метастабильная при всех температурах.

Модификации серы  $S_\alpha$ ,  $S_\beta$ ,  $S_\lambda$  и  $S_\gamma$  состоят из восьмичленных циклов  $S_8$ , изолированных и неплоских. 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. Она называется макромолекулярной серой. В жидкой сере наряду с молекулами  $S_8$  образуются также частицы, в которых количество атомов серы варьируется от 4 до 20 (см. табл. 1.9).

Плотность различных модификаций серы при 20°C составляет:  $S_\alpha$  – 2070 кг/м<sup>3</sup>,  $S_\beta$  – 1960 кг/м<sup>3</sup>,  $S_\mu$  – 1920 кг/м<sup>3</sup>. Плотность жидкой серы уменьшается при повышении температуры: при 125°C она равна 1798,8 кг/м<sup>3</sup>, при 140°C – 1786,5 кг/м<sup>3</sup>, а при 150°C – 1778,4 кг/м<sup>3</sup>.

Переход серы из жидкого состояния в твердое сопровождается заметным уменьшением объема (примерно на 14 %).

При температуре 159,4°C почти все свойства жидкой серы претерпевают изменения. Плотность, поляризуемость, сжимаемость, электропроводность, поверхностное натяжение и многие другие свойства изменяются при переходе через эту температуру. Наиболее значительное изменение претерпевает вязкость. При 117°C вязкость чистой серы составляет 0,011 Па·с. С увеличением температуры вязкость жидкой серы вначале уменьшается, достигая минимума при 155°C – 0,0065 Па·с. Начиная с 158°C жидкая сера буреет, вязкость ее увеличивается и при 187°C достигает максимального значения – 93,3 Па·с. В этом состоянии жидкая сера практически полностью теряет текучесть. При дальнейшем повышении температуры вязкость серы снижается, и при 400°C она становится равной 0,16 Па·с. Такое anomальное изменение вязкости связано с изменением молекулярного строения серы. При обычной температуре сера состоит из восьмиатомных кольцевых молекул  $S_8$ , которые при температуре 155...160°C начинают разрываться, что ведет к снижению вязкости. Затем кольцевые атомы возникающих открытых структур соединяются друг с другом, образуя длинные цепи из нескольких тысяч атомов  $S_\infty$ . Это сопровождается резким повышением вязкости. Дальнейшее нагревание ведет к разрыву цепей, вследствие чего вязкость уменьшается. Изменение атомной структуры молекул серы приводит к изменению и цвета расплава. При плавлении сера сначала представляет собой легкоподвижный расплав желтого цвета, при дальнейшем нагревании она превращается в вязкую темно-коричневую массу, а при 300°C вновь становится жидкой, оставаясь по цвету темно-коричневой.

Коэффициент линейного термического расширения ромбической серы в интервале температур 0...97°C 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.

Сера является типичным неметаллом, ее атомы имеют шесть валентных электронов. Степени окисления серы равны  $-2$ ;  $0$ ;  $+2$ ;  $+4$ ;  $+6$ . Известны соединения серы со всеми элементами, кроме s- и p-элементов восьмой группы периодической системы.

При низкой температуре сера сравнительно инертна. При высоких температурах она непосредственно взаимодействует со многими элементами, кроме йода, азота, золота, платины, иридия и инертных газов.

При  $280^{\circ}\text{C}$  она горит в кислороде, а при  $360^{\circ}\text{C}$  – на воздухе с образованием  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ .

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.

В воде сера практически нерастворима, очень плохо растворяется в спирте и эфире. Хорошо растворяется сера в сероуглероде и скипидаре. Чистая сера не ядовита.

#### 1.2.1.2. Радиационно-защитные свойства серы

По защитным характеристикам сера не уступает традиционным видам вяжущих веществ, применяемых для изготовления радиационно-защитных материалов (рис. 1.7).

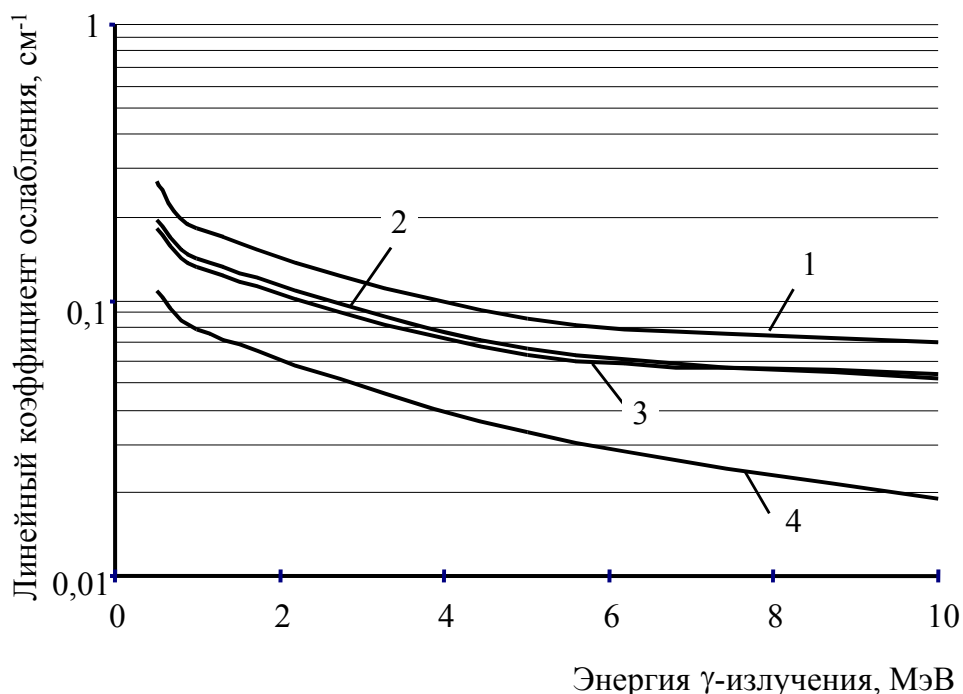


Рис. 1.7. Зависимость линейного коэффициента ослабления  $\gamma$ -излучения от энергии фотонов:  
1 – цементный камень; 2 – гипсовый камень; 3 – сера;  
4 – отвержденная эпоксидная смола

Из рис. 1.7 видно, что по защитным свойствам сера занимает промежуточное положение между цементным камнем и затвердевшей эпоксидной смолой.

Защитные свойства материала от воздействия нейтронного излучения зависят в основном от атомного номера элемента. С увеличением атомного номера эффективность ослабления возрастает (рис. 1.8).

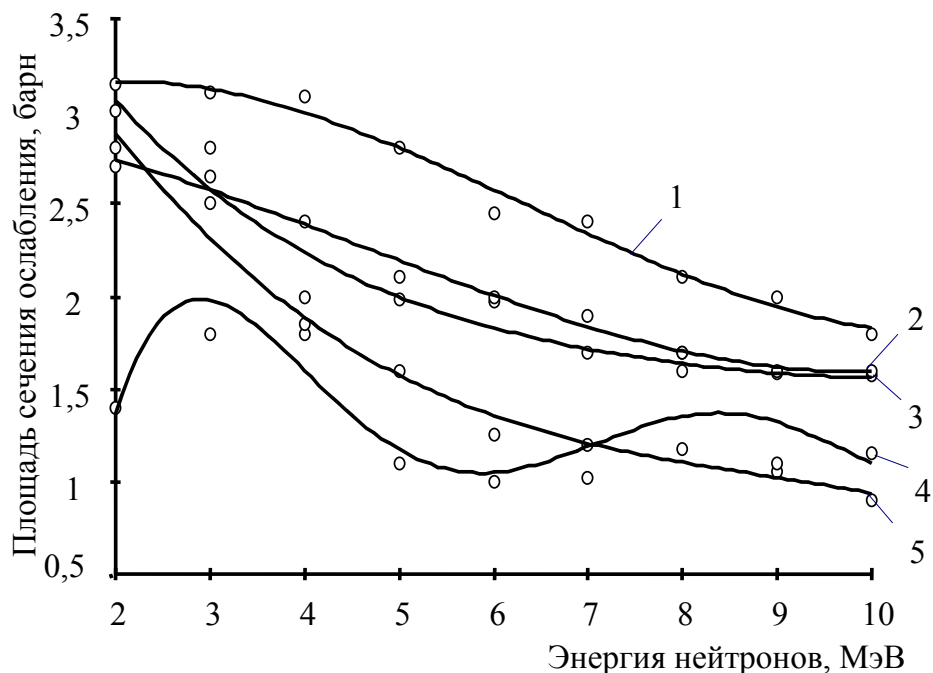


Рис. 1.8. Зависимость площадей полных сечений ослабления ядер некоторых элементов от энергии нейтронов:  
1 – сера; 2 – алюминий; 3 – бериллий; 4 – углерод; 5 – водород

Как видно из рис. 1.8, сера при энергиях нейтронов от 2 до 10 МэВ не только не уступает, но и превосходит такие элементы, как водород и углерод, которые традиционно применяются для защиты от нейтронного излучения.

Долговечность радиационно-защитного материала зависит от радиационной стойкости связующего. Чем выше радиационная стойкость вяжущего вещества, тем долговечней материал, изготовленный на его основе. Радиационная стойкость любого вещества, в том числе и связующего, определяется поглощенной дозой радиоактивного излучения. При облучении структура связующего претерпевает значительные изменения, которые в начальный период эксплуатации приводят, как правило, к незначительному повышению физико-механических свойств материала, а затем после достаточно продолжительного времени облучения – к ухудшению свойств материала. Цементный камень и отвержденная эпоксидная смола характеризуются высокими показателями радиационной стойкости [13, 15, 33]. Сера, благодаря своему молекулярному строению, также обладает высокой радиационной стойкостью. Это можно объяснить следующим образом [105].

При комнатной температуре кристаллическая сера состоит в основном из восьмичленных циклических молекул  $S_8$ . Под действием ионизирующего излучения молекулы  $S_8$  разрываются и образуют полимерную серу, которая характеризуется значительно большей прочностью при растяжении, деформативностью и адгезией к заполнителям [106]. Увеличение содержания полимерной модификации серы до определенной концентрации повышает (в 2...3 раза) прочность материала на растяжение при изгибе. Однако, являясь неустойчивой аллотропной модификацией, полимерная сера реверсирует в кристаллические модификации с выделением некоторого количества тепла. Таким образом, сера действует как своеобразная «энергетическая губка». Она поглощает энергию излучения и рассеивает ее в виде тепла, не претерпевая при этом значительных изменений.

Изучение поведения серы в условиях воздействия ионизирующего излучения было проведено под руководством Ю.И. Орловского [34, 35]. Исследованиями установлено, что облучение активизирует процесс образования полимерной модификации и способствует ее стабилизации вследствие образования дополнительных поперечных связей. Оптимальная поглощенная доза радиации независимо от вида источника составляет 0,07 МэВ. При этом наблюдается максимальный выход полимерной серы – 42...56,3%. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет авторам работы [35] сделать вывод о целесообразности облучения серы с целью получения новых строительных материалов, характеризующихся повышенными физико-механическими свойствами.

### 1.2.1.3. Серосодержащие отходы

Кроме технической серы для производства серных строительных материалов используют различные серосодержащие отходы (ССО) [94, 107], что позволяет значительно снизить себестоимость изготавливаемых изделий и конструкций из серного бетона, а также способствует решению одной из важнейших задач современности – защиты окружающей среды от загрязнения промышленными отходами.

В больших количествах (1000...3000 т/год) ССО имеются практически на всех предприятиях по добыче природной и попутной серы, а также в отраслях, использующих серу в качестве исходного сырья для производства минеральных удобрений, кислот и т.д.

Отходы, содержащие 40...90 % серы (зола-отстой; хвосты-плавков; сера, получаемая при подземной выплавке или другим способом и содержащая примеси, количество которых превышает предельно допустимые значения, регламентируемые ГОСТ), можно использовать как вяжущее вещество для изготовления серных растворов и бетонов [107]. Отходы, содержащие 5...10% серы (хвосты флотации), можно также использовать для изготов-

ления серных бетонов и растворов после дополнительного обогащения серой или отходами с более высоким ее содержанием.

Исследования, проведенные Ю.И. Орловским, А.Н. Волгушевым и др., показали, что свойства серных материалов, изготовленных на основе ССО, и технология их приготовления практически не отличаются от технологии и свойств серных материалов на основе технической серы [94].

#### 1.2.1.4. Наполнители

Основные физико-технические свойства серных строительных материалов в значительной мере зависят от количества, вида и природы наполнителей. Роль наполнителей весьма многообразна. Они могут существенно изменять свойства серных материалов – упрочнять, армировать, уплотнять, стабилизировать, изменять твердость и т.д. В качестве наполнителей применяют высокодисперсные порошки минералов, горных пород и искусственных материалов: андезит, бой кирпича, гипс, глину различного минералогического состава, графит, диабаз, доломит, известняк, кварц, маршалит, мрамор, слюду, тальк, трепел, шамот и др. [108...116]. Кроме того, используют различные органические и неорганические волокна: асбестовое, нейлоновое, полиметафосфатное, полипропиленовое, полиэтилентерефталевое, полиэфирное, металлическое волокно, стекловолокно и др. [132...134].

Существенное влияние на свойства серных композитов оказывают геометрические размеры наполнителя: для порошкообразного наполнителя – дисперсность частиц, а для волокнистого наполнителя – диаметр и длина волокна. Значительное влияние геометрические размеры наполнителя оказывают на прочность серных композитов. Исследованиями, проведенными Ю.И. Орловским, А.Н. Волгушевым и др., установлено, что с увеличением дисперсности наполнителя предел прочности материала повышается [94, 106, 107]. Так, при повышении удельной поверхности золы от 150 до 300 м<sup>2</sup>/кг прочность композиций при сжатии увеличилась с 32 до 48 МПа и на изгиб – с 9 до 14 МПа. Дальнейшее увеличение удельной поверхности золы приводит к снижению прочности материала (рис. 1.9).

Влияние на прочность серных материалов оказывают также форма и характер поверхности наполнителя. Так, Ю.И. Орловским и др. доказано, что прочность серных композитов на кварцевой муке значительно выше, чем на золе-уносе [106]. Объясняется это следующим: среди зерен кварцевой муки содержится значительно большее количество зерен угловатой формы, имеющих шероховатую поверхность, чем среди зерен золы-уноса, отличающихся более окатанной формой и гладкой поверхностью. Это способствует повышению прочности сцепления между наполнителем и серой, что приводит к повышению прочности композита в целом. Кроме того, повышение прочности серных материалов происходит в результате более вы-

сокой реакционной способности измельченного кварцевого песка, частицы которого обладают после помола большей поверхностной активностью в результате частичного разрыва связей Si–O–Si в кристаллической решетке кварца.



Рис. 1.9. Зависимость прочности ССМ от удельной поверхности золы [107]

Кроме геометрических размеров наполнителя на прочность серных композиционных материалов оказывает влияние степень наполнения материала. Установлено [95, 120], что при достижении определенного значения массовой степени наполнения прочность серных композитов повышается в 2...3 раза по сравнению с прочностью ненаполненной серы (рис. 1.10). Объясняется это тем, что вводимые тонкодисперсные наполнители играют роль структурообразователей и своеобразных «амортизаторов», снижающих внутренние напряжения. Исследованиями Ю.И. Орловского и др. было показано, что если при остывании серы без наполнителя внутренние напряжения составляют 6 МПа, то при введении наполнителя эта величина снижается на 60...80 %.

На прочность серных материалов кроме рецептурных факторов значительное влияние оказывает технология их изготовления. Многие исследователи при предоставлении экспериментальных данных о влиянии основных структурообразующих факторов на физико-механические свойства серных материалов не указывают на изменение технологии их изготовления, что значительно затрудняет анализ полученных результатов и установление закономерностей изменения свойств при варьировании рецептуры материала. Так, например, М.Ш. Оспановой [129] экспериментально установлено влияние основных рецептурных факторов на прочность серных мастик, изготовленных на фосфорном шлаке (рис. 1.11).



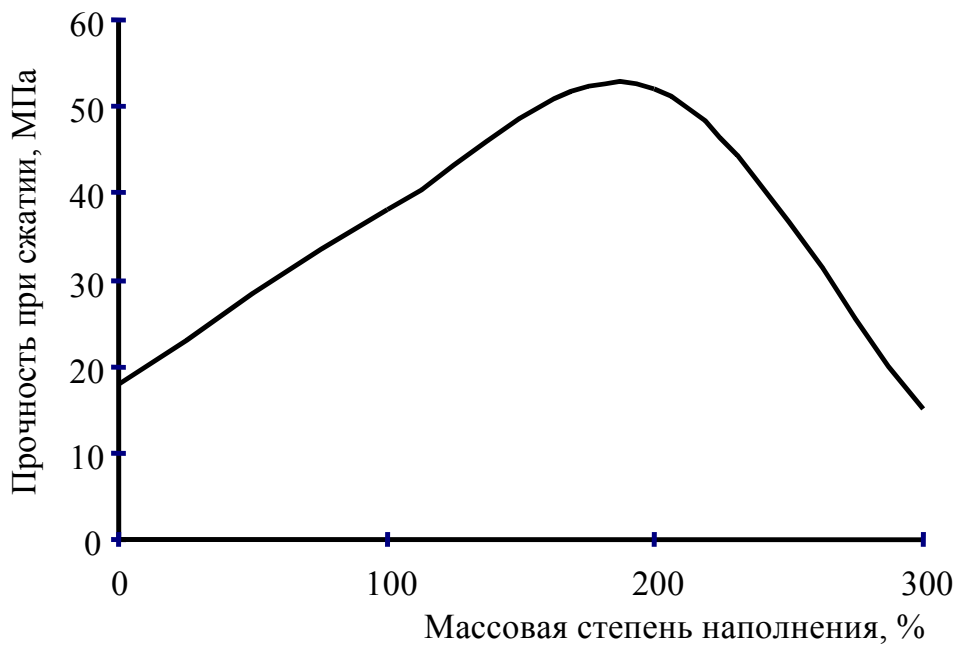


Рис. 1.10. Зависимость прочности серных композитов от степени наполнения [106]

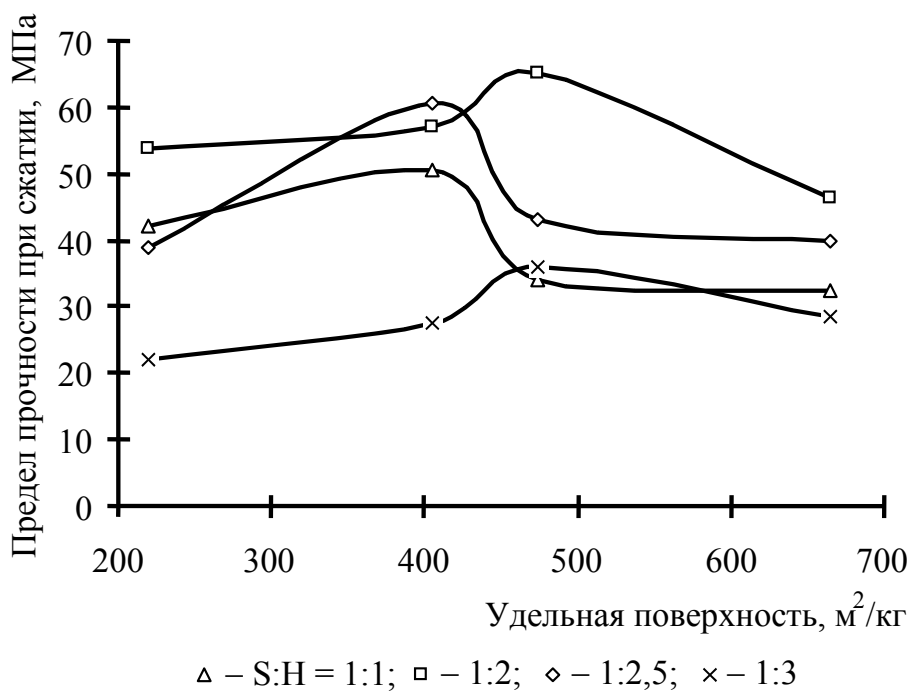


Рис. 1.11. Зависимость предела прочности при сжатии серных мастик на фосфорном шлаке от степени наполнения материала и удельной поверхности наполнителя [129]

Анализ рис. 1.11 показывает, что максимумы прочности серных мастик, изготовленных на наполнителе с одной дисперсностью, наблюдаются

при различных степенях наполнения материала. Причем увеличение дисперсности наполнителя приводит к смещению степени наполнения, при которой наблюдается экстремум прочности, в сторону больших значений. Это свидетельствует о значительном влиянии технологии изготовления материала на его структуру и свойства. Кроме того, очевидно, что без учета влияния технологического фактора (по данным рис. 1.11) трудно установить закономерность влияния удельной поверхности наполнителя и степени наполнения на прочность материала.

Введение волокнистых наполнителей позволяет повысить прочность серного материала и предотвратить отрицательное влияние неравномерного охлаждения крупноразмерных изделий. Исследования свойств дисперсно-армированных серных материалов показали, что использование волокон с низким модулем упругости (различные органические волокна) приводит к увеличению растяжимости композита, а с высоким модулем (асбест, металл, стекло) – к повышению статической и динамической прочности. Предполагается, что волокна являются центрами кристаллизации и способствуют получению серного материала с более равномерной и мелкокристаллической структурой. Это приводит к повышению прочности материала. Так, при введении в серный материал стекловолокна прочность при сжатии и изгибе повышается, соответственно, на 50 и 350 %, а при введении органических волокон – на 33 и 130% [117].

При прочих равных условиях увеличение прочности дисперсно-армированных серных материалов по сравнению с неармированными зависит от параметров армирования: длины  $l$ , диаметра  $d$  и концентрации волокон  $\mu$ . Экспериментально доказано, что с увеличением длины волокна прочность на изгиб монотонно растет [119]. Особенно интенсивно прирост прочности наблюдается при длине волокна  $l=20...50$  мм и отношении  $l/d=100...300$ . При дальнейшем увеличении длины волокна (более 60 мм) прочность дисперсно-армированного серного материала повышается незначительно.

Кроме геометрических размеров волокна на прочность серного материала влияет также концентрация волокон  $\mu$ . Так, Ю.И. Орловским отмечается [119], что с увеличением  $\mu$  до 10...12,5 % от массы серы прочность при растяжении и изгибе возрастает линейно. Дальнейшее увеличение содержания волокон приводит к снижению прочности за счет увеличения пористости серного строительного материала и невозможности эффективного уплотнения.

#### 1.2.1.5. Заполнители

Заполнители занимают в серном бетоне до 80% объема и оказывают существенное влияние на его свойства, долговечность и стоимость. Введение заполнителей в бетон позволяет значительно сократить расход серы

(до 10...15 % по массе). Кроме того, заполнители улучшают многие технические свойства бетона.

Выбор крупного и мелкого заполнителей производится в зависимости от вида и назначения изготавливаемых изделий, а также от условий их эксплуатации.

В качестве крупного заполнителя для изготовления легкого серного бетона применяют керамзитовый, шунгизитовый, аглопоритовый гравий, азурит, термолит, вулканический шлак, туф, пемзу, древесные стружки, опилки и т.д. [94].

Для изготовления обычного тяжелого серобетона могут применяться щебень и гравий из естественного камня, различные промышленные отходы (доменные и металлургические шлаки, серосодержащие отходы и др.), бой керамики, дробленый бетон и т.д. [94].

Мелким заполнителем для приготовления обычного серного бетона могут служить кварцевые пески, а также другие пески, полученные измельчением различных горных пород, минералов и т.д. [94].

#### 1.2.1.6. Модифицирующие добавки

Для регулирования свойств серных материалов применяют различные модифицирующие добавки. Использование модифицирующих добавок является одним из наиболее рациональных способов управления технологией изготовления серных строительных материалов и регулирования их свойств [94]. В качестве модифицирующих добавок используют различные органические и неорганические соединения (табл. 1.10).

Т а б л и ц а 1 . 1 0

Химические добавки, вводимые в серные материалы  
[34, 94, 95, 102, 122...150]

№ п/п	Наименование добавки	Концентрация добавки, % от массы серы	Эффект от введения добавки
1	2	3	4
<i>Неорганические добавки</i>			
1	Графит (сажа)	5	Способствует удалению воздуха из расплава, повышает пластичность и предел прочности при растяжении
2	Йод	0,02...0,5	Оказывает пластифицирующий и стабилизирующий эффекты

Продолжение табл. 1.10

1	2	3	4
3	Красный фосфор	0,02...0,5	Является пластифицирующей и стабилизирующей добавкой
4	Медь углекислая основная	5	Повышает биостойкость
5	Перманганат калия	6	Повышает прочность
6	Пятихлористый фосфор	–	Повышает огнестойкость
7	Селен	–	Пластификатор и стабилизатор
8	Тальк	10...50	Оказывает стабилизирующий эффект (стабилизатор)
9	Треххлористая сурьма	0,5...10	Повышает огнестойкость
10	Фосфорная кислота	0,1...3	Повышает морозостойкость и пористость
<i>Органические добавки</i>			
1) Однокомпонентные добавки			
11	Азулен	–	Оказывает пластифицирующий эффект (пластификатор)
12	Акриловый эфир	0,1... 10	Повышает огнестойкость и пластифицирующий эффект
13	Анилин	0,1...10	Оказывает пластифицирующий эффект и снижает водопоглощение
14	Антрацен	–	Пластификатор
15	Бифенил	10	Повышает биостойкость
16	Бензол	0,01...3,7	Повышает щелочестойкость и подвижность расплава
17	Винилтолуол	0,5...66	Пластификатор и стабилизатор
18	Гексабромбензол	–	Стабилизатор
19	Гексабромбутен	2...5	Оказывает стабилизирующий эффект и повышает огнестойкость
20	Гексахлорпаракилол	5	Стабилизатор
21	Глицерин	–	Стабилизатор

Продолжение табл. 1.10

1	2	3	4
22	Дибромбутендиол	5	Повышает огнестойкость
23	Дибромтетрахлорбензол	1...16,6	Повышает прочность и щелочестойкость
24	Ди-/2,3-дибром-4-оксибутан-2ил/фосфит	5...8	Повышает огнестойкость
25	Динитробензол	2	Повышает биостойкость
26	Дитиофосфорная кислота	–	Повышает огнестойкость
27	Дифенил-2-этилгексилфосфат	5	Повышает огнестойкость
28	Дихлорбензол	2...10	Повышает биостойкость
29	Дихлорбензолсульфид	5	Повышает биостойкость
30	Дициклопентадиен	0,1...50	Стабилизатор и пластификатор
31	Дипентен	0,5...66	Пластификатор
32	Инден	–	Пластификатор
33	Инден-кумароновая смола	до 4	Пластификатор
1	2	3	4
34	Каучуки	10	Пластификатор
35	Капролактам	–	Пластификатор
36	Кремнийорганические мономеры и полимеры	до 0,15	Оказывают пластифицирующий, стабилизирующий эффект и повышают водостойкость
37	Лимонен	–	Пластификатор
38	Малеиновый ангидрит	до 5	Повышает прочность
39	Мирцен	–	Пластификатор
40	Нафталин	–	Оказывает пластифицирующий эффект и повышает биостойкость
41	Оцимен	–	Пластификатор
42	Поливинилхлорид	5...10	Пластификатор
43	Полистирол	1...10	Пластификатор
44	Полиизобутилен	1...1,1	Пластификатор
45	Полиизопрен	–	Пластификатор
46	Полиэтилен	–	Пластификатор

Продолжение табл. 1.10

1	2	3	4
47	Стирол	0,1...50	Пластификатор
48	Тетрабромпаракрезол	10	Оказывает пластифицирующий эффект и повышает биостойкость
49	Тимол	0,1...10	Оказывает пластифицирующий эффект и повышает биостойкость
50	Трисульфидпиперидин	1...2	Оказывает пластифицирующий эффект и повышает ударную вязкость
51	Тиоколы	1...10	Пластификатор и стабилизатор
52	Тиурама	–	Оказывает пластифицирующий эффект и повышает биостойкость
53	Фелландрены	–	Пластификатор
54	Фенол	0,1...10	Пластификатор
55	Форстаб	6...10	Повышает огнестойкость
1	2	3	4
56	Хлорпарафины	–	Оказывают пластифицирующий эффект и повышают огнестойкость
57	Цимолы		Пластификатор
2) Многокомпонентные добавки			
58	Битум	0,5...150	Оказывает пластифицирующий эффект и повышает водостойкость
59	Газойль	5...10	Пластификатор
60	Деготь	до 50	Повышает морозостойкость
61	Канифоль	1,3...5	Пластификатор
62	Лигнин аммонизированный	80...300	Пластификатор
63	Нефтяные фракции, отгоняемые при $T=250...400\text{ }^{\circ}\text{C}$	25...66	Повышают морозостойкость и оказывают пластифицирующий эффект
64	Олифа	5...10	Пластификатор
65	Парафин	–	Пластификатор

1	2	3	4
66	Резиновая крошка	3...9	Оказывает пластифицирующий эффект и повышает ударную вязкость
67	Смесь оксида сурьмы и трифенилфосфата хлорированного	1...20	Повышает огнестойкость
68	Сырая нефть	0,1...50	Повышает морозостойкость
69	Скипидар	0,5...0,7	Пластификатор
70	Смола каменноугольная	25...66	Пластификатор
71	Целлофот	5...210	Пластификатор
72	Церезин	10...19,75	Повышает щелочестойкость и оказывает пластифицирующий эффект

В зависимости от функционального назначения модифицирующие добавки подразделяются на пластифицирующие, стабилизирующие, газо- и воздухововлекающие, а также добавки, повышающие огне- и биостойкость серных материалов и т.д. [94].

В качестве пластифицирующих добавок часто используют: нафталин, парафин, дициклопентадиен, тиокол, резиновую крошку и др. [94, 130, 144, 149]. По данным ряда исследователей [94, 106, 107, 121], эти добавки, кроме пластификации серобетонной смеси, способствуют удалению воздуха, повышают прочность, снижают хрупкость и предотвращают кристаллизацию серы при охлаждении. Улучшение свойств ССМ при введении пластификаторов объясняется следующим образом. В результате взаимодействия серы с добавками (или продуктами их распада) образуется некоторое количество полимерной серы, которая по сравнению с кристаллическими модификациями серы обладает более высокой деформативностью, прочностью на растяжение, большей адгезией к заполнителям и меньшими внутренними напряжениями при переходе из вязкожидкого в твердое состояние. Количество полимерной серы можно регулировать температурой расплава, временем изотермической выдержки, видом и содержанием стабилизирующего агента. Получение полимерной серы 100%-й чистоты с технологической точки зрения – трудоемкий и энергоемкий процесс. Как показали исследования [106], для получения материала с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами достаточно иметь серу с 40...60%-м содержанием полимерной модификации.

Образующаяся полимерная модификация серы с течением времени при комнатной температуре реверсирует в кристаллические модификации, что

приводит к снижению физико-механических и эксплуатационных свойств серных материалов. Для предотвращения этого процесса используют различные стабилизирующие добавки: красный фосфор, йод, их смесь, селен, полуторный сульфид мышьяка, дициклопентадиен, тиокол, гексахлорпарацетил и др. [94, 122, 130, 144]. Согласно существующему в настоящее время мнению большинства исследователей [102], роль стабилизаторов заключается в том, что они (или продукты их распада) взаимодействуют с серой, присоединяясь к концам полимерной цепи, «насыщают» свободные валентности, обрывают процесс полимеризации и превращают материал в сшитый полимер. Это приводит к резкому снижению скорости деполимеризации.

Однако введение добавок не позволяет полностью предотвратить процесс кристаллизации серы. Так, например, В.Г. Хозиным и др. [153] изучено влияние дициклопентадиена на структуру и свойства серы (рис. 1.12).

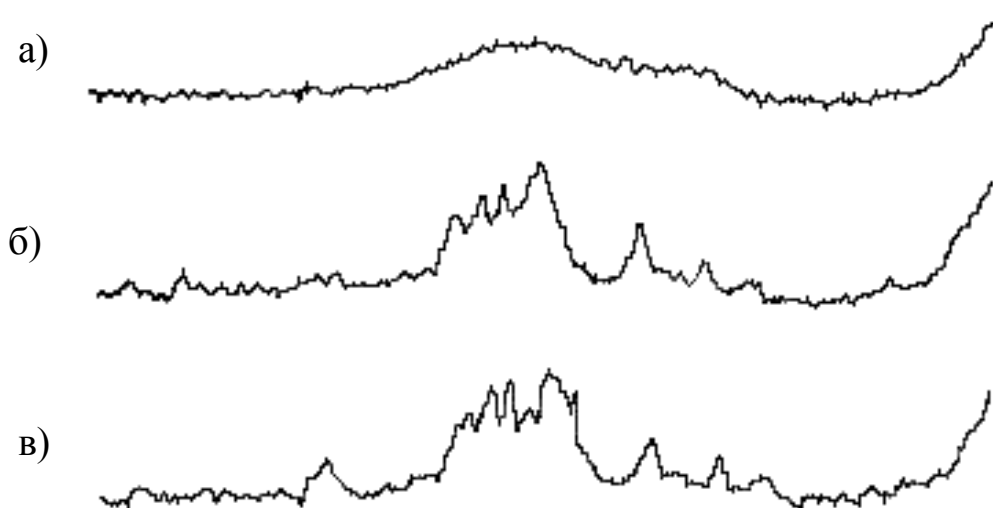


Рис. 1.12. Рентгенограмма серы, модифицированной 20 % дициклопентадиена: а – после изготовления; б – через 24 часа; в – через 7 суток

Авторы работы [152] указывают, что наблюдаемые на рентгенограммах максимумы не относятся к известным кристаллическим фазам серы, устойчивым при  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Для получения теплоизоляционных серных материалов вводят различные газо- и воздухововлекающие добавки, которые представляют собой низкокипящие вещества органического происхождения, например фторированные и хлорированные углеводороды [94]. Кроме того, для этой цели используют и неорганические вещества, например карбонаты в сочетании с неорганическими кислотами [124]. Введение этих добавок позволяет существенно снизить среднюю плотность изготавливаемого материала.

Одним из недостатков серных материалов является их низкая огнестойкость. Снижение горючести серобетона достигается введением в его состав антипиренов: гексабромбутена, пятихлористого фосфора и др. [94, 95].



Серные материалы обладают повышенной стойкостью к действию различных биологических агрессивных сред. Однако существует группа микроорганизмов (тионовые бактерии), которые разрушают серные материалы [150]. Для повышения биостойкости вводят антисептики. Наиболее распространенными добавками этого класса являются: тимол, нафталин, тетрабром-п-крезол и др. [94, 125, 142].

Кроме того, большинство используемых антипиренов и антисептиков способствует повышению пластичности серобетонных смесей и улучшению физико-механических свойств серных материалов.

### 1.3. Технологии приготовления серных строительных материалов

Технология получения серного строительного материала незначительно отличается от технологии изготовления асфальтобетонов; поэтому для приготовления серных бетонов можно использовать оборудование асфальтобетонных заводов [94, 95]. Главной отличительной особенностью технологии производства серных материалов является приготовление и формование бетонной смеси при температуре  $(150 \pm 20)^\circ\text{C}$ .

Существует несколько технологических приемов получения серных материалов. Основная схема производства включает следующие технологические переделы: подготовку исходных компонентов, нагрев и сушку наполнителей и заполнителей, приготовление расплава серы, дозирование компонентов, перемешивание составляющих, формование изделий, приемку ОТК и отгрузку потребителю [94].

По другому способу серобетонную смесь готовят без предварительного плавления серы. В этом случае порошкообразную серу вводят в смесь наполнителя и заполнителя, перегретых до температуры выше требуемой по технологическому режиму ( $160 \dots 180^\circ\text{C}$ ). Сера при этом плавится за счет тепла наполнителя и заполнителя [94]. Формование изделий производят по традиционной схеме изготовления.

Близким к описанному выше способу является способ приготовления серных материалов, заключающийся в том, что сухую смесь серы, наполнителя и заполнителя помещают в форму, уплотняют, затем форму со смесью разогревают до температуры  $140 \dots 160^\circ\text{C}$  [94].

По каркасной технологии формование серобетонных изделий производят в следующей последовательности: разогрев форм, разогрев смеси заполнителей, заполнение форм заполнителями, перемешивание расплавленной серы с наполнителями и заполнение пустот каркаса серной мастикой с помощью вибрационного воздействия и избыточного давления [151].

Кроме того, отличительной особенностью серных строительных материалов является возможность повторной переработки бракованных изде-

лий. Это позволяет организовать безотходное производство серных материалов, не изменяя при этом основной схемы технологического процесса их изготовления.

## 1.4. Свойства серных строительных материалов

### 1.4.1. Средняя плотность

Средняя плотность серного бетона, изготовленного на традиционных заполнителях, не превышает среднюю плотность цементного бетона. Так, средняя плотность серных бетонов, изготовленных на плотных заполнителях и наполнителях, находится в пределах от 2300 до 2500 кг/м<sup>3</sup>, а бетонов на пористых заполнителях – от 1600 до 2000 кг/м<sup>3</sup>.

Для изготовления серных композиционных материалов специального назначения (радиационно-защитных, коррозионно-стойких и др.) нецелесообразно применять традиционные заполнители и наполнители. Это можно объяснить следующим образом. Так, например, эффективность радиационно-защитного материала повышается с увеличением его средней плотности. Для оценки интенсивности ослабления ионизирующего излучения при его прохождении через слой защиты пользуются линейным коэффициентом ослабления  $\mu$ , который показывает, при какой толщине поглотителя начальная плотность потока падающего пучка излучения ослабляется в  $e$  раз. Линейный коэффициент ослабления прямо пропорционально зависит от плотности вещества и порядкового номера элемента, из которого состоит данное вещество. Следовательно, чем выше плотность поглотителя и больше порядковый номер элементов, из которых состоит поглотитель, тем выше будут его защитные свойства. Использование традиционных наполнителей и заполнителей не приведет к получению серного материала с высокой средней плотностью и, следовательно, эффективного радиационно-защитного материала.

Аналогичные рассуждения относительно вида заполнителя и наполнителя справедливы и для коррозионно-стойких серных материалов, долговечность которых определяется не только химической стойкостью компонентов, но и качеством сформировавшейся структуры материала.

### 1.4.2. Прочность

Одним из основных свойств, определяющих область применения серного материала, является его прочность. Прочность серного бетона в основном зависит от прочности и содержания его составляющих: мастичной части, растворной составляющей и заполнителей. В зависимости от соот-

ношения прочностей компонентов серного бетона различают следующие виды его разрушения [94]:

- разрушение серного бетона по растворной части. При этом верно условие  $R_3 > R_p$  (где  $R_3$  – прочность заполнителя;  $R_p$  – прочность растворной части);
- разрушение серного бетона по зернам заполнителя, то есть выполняется условие  $R_3 < R_p$ ;
- разрушение серного бетона равновероятно как по зернам заполнителя, так и по растворной части. При этом выполняется условие  $R_3 \approx R_p$ .

Первый и третий виды разрушения характерны для серного бетона, изготовленного с использованием плотных высокопрочных заполнителей, а второй вид – для легкого серного бетона на пористых заполнителях.

Как показали исследования И.Ю. Орловского, А.Н. Волгушева и др. [94, 121], прочность серного бетона зависит от многих факторов, в том числе и от содержания серы в бетоне. Для получения серного бетона с высокими прочностными показателями оптимальное содержание серы в бетоне на обычных наполнителях и заполнителях должно составлять 10...15 % по массе [94]. С увеличением содержания серы выше оптимального прочность серного материала снижается. Это объясняется следующим образом. Под действием нагрузки компонент, характеризующийся невысокой прочностью и низким модулем упругости (серное связующее), деформируется и перераспределяет внешнюю нагрузку на компонент, обладающий большей прочностью и большим модулем упругости (наполнитель и заполнитель), что приводит к повышению прочности композита в целом. Такое повышение прочности может наблюдаться только при определенном расходе серы в композите. При увеличении содержания серы выше оптимальной концентрации возрастает количество дефектов структуры композита, которые значительно снижают прочность.

Содержание и крупность заполнителя также оказывают влияние на прочность серного бетона. Максимальная прочность бетона может быть достигнута только при использовании заполнителя определенного вида и крупности [113, 133]. Так, при использовании гранитного и базальтового щебня с размером частиц в пределах 8 мм максимальная прочность серного бетона составляет 120 МПа, а при использовании известкового щебня с крупностью 25–40 мм – 70 МПа.

Кроме указанных факторов, на прочность серного бетона оказывают влияние: содержание мелкого заполнителя, удельная поверхность наполнителя, технология приготовления, формования и т.д. С целью установления влияния некоторых рецептурных факторов на прочность серного бетона Ю.И. Орловским был спланирован и реализован пятифакторный композиционный план. В качестве варьируемых факторов были выбраны: соотношение серы и наполнителя  $X_1$ , соотношение серы и песка  $X_2$ , то же серы

и щебня  $X_3$ , удельная поверхность наполнителя  $X_4$  и модуль крупности песка  $X_5$ . В результате математической обработки экспериментальных данных Ю.И. Орловским было получено уравнение зависимости прочности серного бетона  $R_6$  от указанных факторов [154]:

$$R_6 = 51,94 + 5,65X_3 + 3,64X_4 + 1,83X_5.$$

Из представленного уравнения следует, что прочность серного бетона при сжатии зависит от содержания щебня  $X_3$ , дисперсности песка  $X_5$  и наполнителя  $X_4$  и не зависит от содержания наполнителя  $X_1$  и песка  $X_2$ .

На наш взгляд, полученная Ю.И. Орловским зависимость не полностью отражает влияние рецептурных факторов на прочность серного бетона. Это можно объяснить следующим образом. Прочность серного бетона, как и других композиционных материалов, зависит от содержания и прочности вяжущего вещества, связывающего в единое целое зерна заполнителей. Связующим для серного бетона является серная мастика, которую получают путем совмещения расплавленной серы с наполнителем. Прочность мастики, в свою очередь, зависит от степени наполнения и удельной поверхности наполнителя. При определенной степени наполнения прочность мастики может быть повышена в 2...3 раза по сравнению с прочностью ненаполненной серы. Поэтому прочность серного бетона определяется прежде всего содержанием и прочностью серной мастики, а не содержанием только серы в бетоне.

Прочность изделий из серобетона может быть повышена за счет рациональной организации технологического процесса их изготовления. Так, А.С. Диденкул и др. [152] предложили осуществлять охлаждение серобетона со скоростью 10...15 °С в час до достижения температуры 96 °С по всему объему изделий, после чего охлаждение проводить в естественных условиях. Медленное охлаждение способствует перераспределению внутренних напряжений, изменению характера трещинообразования – образованию микропор, равномерно распределенных по всему объему материала. Прочность изделий возрастает при этом на 13...28 %.

При изготовлении крупногабаритных изделий из серного бетона в условиях строительной площадки в массиве бетона под действием внутренних термических напряжений из-за неравномерности охлаждения могут образоваться усадочные трещины. Для повышения прочности и обеспечения равномерного охлаждения изделий из серного бетона предлагается вводить в его состав асбестовые волокна [130]. Введение такого армирующего материала позволяет избежать отрицательного влияния на прочность неравномерного охлаждения и способствует получению мелкокристаллической структуры серы, характеризующейся более высокой прочностью и термической устойчивостью. Кроме того, при введении в состав бетона асбестовых волокон из технологического процесса изготовления может быть исключена стадия принудительного охлаждения изделий.

Из вышеизложенного следует, что на прочность серного бетона оказывает влияние большое число рецептурно-технологических факторов. Поэтому при разработке нового вида серного композиционного материала необходимо учитывать все специфические особенности этого материала как на стадии подбора состава, так и на стадии его изготовления.

#### 1.4.3. Химическая стойкость

В процессе эксплуатации в агрессивных средах свойства серных материалов претерпевают изменения. По интенсивности изменения свойств можно судить об устойчивости материала по отношению к среде воздействия. В качестве агрессивных сред в большинстве проведенных исследований в нашей стране и за рубежом использовались технологические среды различных производств, что делает эти исследования крайне ценными с точки зрения определения рациональных областей применения серных строительных материалов.

#### 1.4.4. Водостойкость

Многочисленными исследованиями установлено, что стойкость серных композитов в воде зависит от глубины проникновения влаги в структуру материала. Процесс водопоглощения из-за гидрофобности серы протекает медленно. Это приводит к возникновению градиента влажности и связанных с ним внутренних напряжений, которые являются одной из причин снижения прочности материала.

Как показали испытания [94], серные материалы интенсивно поглощают воду в первое время, и примерно через 30...40 суток процесс водопоглощения практически прекращается. Водопоглощение серных композитов зависит от многих факторов: содержания серы, вида и концентрации модифицирующих добавок и т.д. Например, А.Н. Волгушевым установлено, что при увеличении содержания серы водопоглощение снижается. Так, при увеличении количества серы с 12 до 15 % водопоглощение уменьшается примерно на 20 % [94]. При введении модифицирующих добавок, повышающих гидрофобность материала, количество поглощенной воды также уменьшается. Например, составы, содержащие 12 % серы и добавку ХП-1100, имели такое же водопоглощение, как и составы с расходом серы 15 %, но без добавки [94].

Испытания образцов в водонасыщенном состоянии показали, что их прочность снижается. Коэффициент водостойкости серных строительных материалов определяется в основном теми же факторами, что и водопоглощение. Например, для составов с 10 % серы коэффициент водостойкости равен 0,5, а для композиций, содержащих 12 и 15 %, равен, соответственно, 0,75 и 0,77. Для состава, содержащего 12% серы и добавку ХП-1100,

коэффициент водостойкости такой же, как и для состава с расходом серы 15 % [94].

Вид и количество наполнителя также оказывают влияние на водостойкость серных материалов (табл. 1.11). Как видно из этой таблицы, у композитов, изготовленных на кварцсодержащих наполнителях (кварцевая, андезитовая и диабазовая мука), значительно снижается прочность после 90 суток экспозиции в воде.

Т а б л и ц а 1 . 1 1

Влияние вида наполнителя на водостойкость серных материалов [94]

Вид наполнителя	Соотношение сера:наполнитель	Коэффициент стойкости после 90 суток экспозиции	Примечание
Кварцевая мука	1:2	0,59	Образцы темнеют, раствор прозрачный
Андезитовая мука	1:2	0,67	Раствор мутный, образцы темнеют
Диабазовая мука	1:2	0,75	Образцы темнеют, снаружи темный налет, раствор прозрачный
Гран-шлак	1:2,7	0,5	Образцы темнеют, снаружи темный налет, раствор прозрачный
Фосфогипс	1:1,7	1,9	Образцы чернеют
Зола-унос	1:1,7	1,07	Раствор прозрачный
Асбестовые отходы	1:0,5	0,8	Запах $H_2S$ , образцы чернеют, раствор прозрачный
Графит	1:0,66	0,9	Образцы без изменений, раствор прозрачный
Цемент	1:1,8	1,48	Раствор прозрачный, белый осадок
Гипс	1:1,33	0,9	Раствор прозрачный, образцы без изменений
Известь	1:1	1,0	Раствор желтый, белый осадок
Мел	1:1,33	0,65	Образцы шелушатся, раствор прозрачный

Наибольшее снижение прочности наблюдается в составах, изготовленных с использованием кварцевой муки. Составы, полученные с использова-

нием в качестве наполнителей андезитовой и диабазовой муки, показали более высокую стойкость. Такое различие, по мнению автора [94], можно объяснить разной степенью адгезионной связи серы с поверхностью тонкомолотого наполнителя, а также тем, что в андезитовой и диабазовой муке имеется повышенное содержание активных составляющих – CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Мастики с такими наполнителями, как фосфогипс, гипс, цемент и известь, при выдерживании в воде не снижают своей прочности, а при использовании цемента даже ее увеличивают ( $k_{ст}=1...1,48$ ). Указанные наполнители способны затвердевать при взаимодействии с водой и образовывать твердое камневидное тело. Очевидно, этот процесс обуславливает то, что прочность серных материалов с использованием этих наполнителей не только не снижается, но даже возрастает.

На водостойкость серного материала также оказывает влияние удельная поверхность наполнителя. Так, при использовании в качестве наполнителя пиритных огарков фракции 0,14–0,315 мм водостойкость композиций выше, чем у материала, наполненного пиритными огарками фракции 0,08–0,14 мм. Это объясняется тем, что при использовании более тонкомолотого наполнителя пористость серного материала возрастает, что и приводит к ухудшению его характеристик [151].

Из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что водостойкость серного материала зависит от многих факторов, определяющими из которых являются вид и количество применяемого наполнителя.

#### 1.4.5. Стойкость серных строительных материалов в других агрессивных средах

На стойкость серных материалов в других агрессивных средах оказывают влияние те же факторы, что и на водостойкость, а именно: количество серы, вид и концентрация модифицирующей добавки, вид, количество и удельная поверхность наполнителя. Стойкость серных композитов в некоторых агрессивных средах приведена в табл. 1.12.

Как видно из табл. 1.12, серные материалы характеризуются относительно высокой химической стойкостью в растворах минеральных кислот, солей, удобрений, а также в органических веществах. Наименьшую стойкость серные композиты имеют в растворах серной кислоты и едкого натра. Низкая стойкость в указанных средах может быть объяснена протеканием химического взаимодействия между серой и агрессивной средой. В результате этих реакций сера частично растворяется, что приводит к разрушению структуры материала и снижению прочности.

Например, Л.С. Яушевой показано [151], что стойкость серных материалов в агрессивных средах можно повысить, если провести правильный подбор вида наполнителя. Так, для повышения щелочестойкости предлага-

ется в качестве наполнителя использовать кварцевый песок, а для повышения кислотостойкости – пиритные огарки.

Т а б л и ц а 1 . 1 2

Химическая стойкость серных строительных материалов  
в некоторых агрессивных средах

№ п/п	Тип агрессивной среды	Коэффициент стойкости после 1 года экспозиции
1	2	3
1	Растворы (10%-е) кислот:	
	– серной	0,30...0,50
	– соляной	0,50...0,60
	– азотной	0,50...0,60
	– фосфорной	0,70...0,75
2	Растворы солей:	
	– сульфатов	0,70...0,80
	– хлоридов	0,70...0,80
	– фторидов	0,90...0,95
3	Растворы (10%-е) щелочей: – едкого натра	0,85*
4	Растворы минеральных удобрений:	
	– суперфосфаты	0,70...0,75
	– диаммоний фосфат	0,65...0,70
	– карбамиды	0,65...0,70
5	Среда pH = 4...10	0,70...0,75
6	Органические вещества:	
	– машинное масло	0,67...0,90
	– дихлорэтан	0,71*
	– дизельное топливо	0,85*

П р и м е ч а н и е . \* – образцы были испытаны после 150 суток экспозиции в агрессивной среде.

В процессе эксплуатации различных производственных сооружений, в том числе и подземных хранилищ радиоактивных отходов, на материал ограждающих конструкций может одновременно воздействовать несколько неблагоприятных факторов. К ним, в частности, относятся разрушающие воздействия воды, растворов кислот, щелочей и солей, находящихся в почве и приносимых с атмосферными осадками. При использовании серных композитов для изготовления ограждающих конструкций в сооружениях данного типа необходимо учитывать не только радиационно-защитные свойства материалов, но и их химическую стойкость.



#### 1.4.6. Морозостойкость

Относительно морозостойкости серных строительных материалов у исследователей нет единого мнения. Например, В.В. Патуроев, А.Н. Волгушев, Ю.И. Орловский и др. считают, что серные материалы являются морозостойкими, имеющими, в зависимости от вида используемого наполнителя и заполнителя, марку по морозостойкости от 300 до 500 циклов [94]. Высокую морозостойкость серных строительных материалов указанные авторы объясняют следующим образом. В отличие от материалов, имеющих развитую капиллярно-пористую структуру (например материалы на цементном, известковом, гипсовом и другом связующем), поровая структура серных материалов представлена в основном замкнутыми порами, доступ воды к которым из-за гидрофобности серы затруднен. Следовательно, влияние главного фактора разрушения материала при эксплуатации в условиях циклического воздействия отрицательных температур – давления, оказываемого замерзающей водой на стенки пор и устья микротрещин, – в серных материалах минимально. Поэтому при многократном попеременном замораживании и оттаивании структура серного материала разупрочняется незначительно, и, следовательно, такие материалы являются морозостойкими.

Экспериментальные данные, полученные другими исследователями [151], свидетельствуют о том, что марка по морозостойкости серных материалов находится в пределах 25...50 циклов (табл. 1.13). Так, Л.С. Яушевой показано, что при использовании некоторых видов наполнителей – гипса, фосфогипса, кирпичного боя – коэффициент стойкости не превышает 0,4...0,53 после 50 циклов замораживания-оттаивания.

Наиболее стойкими к циклическому воздействию отрицательных температур оказались композиции, наполненные пиритными огарками, боем стекла и графитом. Из табл. 1.13 видно, что на морозостойкость серных строительных материалов большое влияние оказывает также степень наполнения. Так, при использовании в качестве наполнителя кварцевого песка коэффициент стойкости повышается в 2 раза при увеличении степени наполнения на 20 %.

Т а б л и ц а 1 . 1 3

Морозостойкость серных композиционных материалов [151]

Состав композиции	Коэффициент морозостойкости	
	после 25 циклов	после 50 циклов
1	2	3
Сера – 50 % Кварцевый песок – 50 %	0,65	0,33
Сера – 40 % Кварцевый песок – 60 %	0,82	0,65
Сера – 50 % Пиритные огарки – 50 %	0,99	0,98
Сера – 50 % Бой стекла – 50 %	0,79	0,64
Сера – 50 % Гипс – 50 %	0,85	0,53
Сера – 50 % Кирпичный бой – 50 %	0,83	0,4
Сера – 50 % Фосфогипс – 50 %	0,78	0,4
Сера – 50 % Графит – 50 %	0,91	0,64

На наш взгляд, такое различие в экспериментальных данных, приведенных в работах [94] и [151], объясняется тем, что определение морозостойкости серных материалов Л.С. Яушевой проводилось на образцах с геометрическими размерами 10×10×30 мм, а В.В. Патуроевым, А.Н. Волгушевым и Ю.И. Орловским – на образцах стандартного размера. При одинаковом времени выдерживания жидкая среда (вода или раствор соли) проникает в образцы меньшего размера значительно глубже, чем в образцы большего размера, так как у таких образцов модуль открытой поверхности меньше. Так, для образцов с геометрическими размерами 10×10×30 мм модуль открытой поверхности  $m_f$  составляет 0,46, а для образцов стандартного размера  $m_f = 0,06$ . Поэтому при всех прочих равных условиях образцы с геометрическими размерами 10×10×30 мм будут менее морозостойкими, чем образцы стандартного размера.

Таким образом, на морозостойкость серных материалов оказывает значительное влияние множество различных факторов: размеры образца, вид и количество наполнителя, условия водонасыщения, продолжительность цикла, температура замораживания и т.д. При эксплуатации изделий и конструкций из серного бетона в условиях естественной атмосферы стой-

кость материала к воздействию отрицательных температур является одним из определяющих факторов успешной эксплуатации изделия.

#### 1.4.5. Био- и огнестойкость

Серные строительные материалы характеризуются высокими показателями стойкости к агрессивному действию биологических сред. В обычных условиях эксплуатации такие материалы являются биостойкими. Однако существует группа микроорганизмов, которая в процессе своей жизнедеятельности при определенных условиях способна разрушать серные материалы. К таким организмам относятся в первую очередь тионовые бактерии. В работах [151, 155] приводятся результаты исследований по изучению влияния природы наполнителя и его содержания на биостойкость серных композитов. Авторами указанных работ в качестве наполнителей использованы следующие материалы: кварцевый песок, пиритные огарки, кирпичный бой, диатомит, фосфогипс, цемент и стекольный бой. В результате проведенных экспериментов было установлено, что наибольшую стойкость в агрессивной биологической среде имеют серные композиции, наполненные фосфогипсом и боем стекла. Коэффициент биостойкости для композиций, изготовленных на указанных наполнителях, составил, соответственно, 0,93 и 0,76. Несколько более низкий коэффициент стойкости имели составы на основе кварцевого песка, кирпичного боя, пиритных огарков, диатомита и цемента. Нестойкими оказались образцы, изготовленные на чистой сере, для которой  $k_{ст}=0,3$  [151].

С увеличением степени наполнения биостойкость серных материалов монотонно повышается, достигая максимального значения при определенной концентрации наполнителя. При дальнейшем наполнении выше оптимальных концентраций стойкость композиций, наполненных фосфогипсом, пиритными огарками и кирпичным боем, резко понижается.

Биостойкость серных материалов можно значительно повысить введением в их состав различных модифицирующих добавок – антисептиков и фунгицидов [94, 151]. В качестве антисептиков используют тимол, нафталин и др. [94].

Проводились [151] также исследование влияния различных фунгицидных добавок на грибостойкость серных композитов, наполненных пиритными огарками. В качестве фунгицидов использовались: бифенил, дихлорбензол, тетрабром-п-крезол, диметилтиокарбонат натрия, диморфолиндисульфид, медь углекислая основная, м-динитробензол. Указанные добавки вводились в количестве 2,5...10 % от массы серы.

Из результатов проведенных исследований следует, что отдельные добавки резко повышают биологическое сопротивление серных материалов. Наиболее эффективной является добавка м-динитробензола в количестве 2,5% от массы серы. При введении других добавок фунгицидные свойства

серные материалы приобретают только при значительно более высоких концентрациях. Так, при использовании бифенила и тетрабром-п-крезола концентрация этих добавок должна быть не менее 10 %, а при использовании дихлорбензола, диметилдитиокарбоната натрия, диморфо-линдисульфида и меди углекислой основной – 5 % от массы серы. Фунгицидное действие, оказываемое этими добавками, авторы объясняют наличием в их составе брома, нитрогрупп, групп SH, а также фенола и ароматических колец [151]. Однако в рамках данного эксперимента не было исследовано влияние концентрации добавок на физико-механические свойства серных строительных материалов.

Одним из недостатков серных строительных материалов является их низкая огнестойкость. При пожаре сера горит с выделением ядовитого диоксида серы. Однако, как показали исследования [94, 95], низкая огнестойкость серы не представляет значительной опасности. Это объясняется тем, что при возгорании серного материала пламя с его поверхности легко сбивается струей воздуха или воды, а образующийся при горении газ SO<sub>2</sub> даже в малых концентрациях имеет резкий запах, что позволяет своевременно обнаружить очаг возгорания.

Снижение горючести серных композитов достигается различными путями, например: уменьшением содержания серы, введением в состав композиций антипиренов (гексабромбутен, пятихлористый фосфор, хлорпарафин и др.) и т.д. [94, 95]. Однако указанные способы снижения горючести серных строительных материалов имеют значительные ограничения. Например, уменьшение содержания серы в композициях ниже определенной концентрации приведет к резкому ухудшению свойств материала. Такой же эффект наблюдается при введении избыточного количества некоторых антипиренов.

При использовании серных композиционных материалов в ответственных сооружениях возможность возникновения пожара недопустима. Поэтому наиболее целесообразным методом повышения огнестойкости защитных серных строительных материалов является способ, который заключается в создании вокруг конструкции или изделия из ССМ огнестойкого слоя из другого материала. В случае применения серных композитов при сооружении ограждающих конструкций бункеров или могильников радиоактивных отходов в качестве защитного слоя можно использовать несъемную опалубку, которая применяется при возведении монолитных конструкций из цементного бетона.

## 2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ СЕРНЫХ МАСТИК

### 2.1. Выбор вида наполнителя

Серной мастикой\* называют оптимально подобранную и тщательно перемешанную смесь расплава серы, наполнителя и модифицирующих добавок, способную при охлаждении образовывать прочное камневидное тело.

От свойств и количества серной мастики во многом зависят физико-технические и эксплуатационные свойства серных бетонов, дисперсно-армированных и других композиционных материалов. Поэтому мастики должны обладать оптимальными реологическими и физико-механическими свойствами.

В теории композиционных материалов показано, что на свойства дисперсно-упрочненных композитов значительное влияние оказывают вид, дисперсность и количество наполнителя. Причем зависимость структурно-чувствительных свойств композита от указанных факторов имеет экстремальный характер. Для получения композитов, стойких в особо агрессивных средах, необходимо учитывать не только рецептурно-технологические факторы, но и устойчивость компонентов материала в агрессивной среде. При этом высокой стойкостью должны обладать не только наполнитель и связующее, но и соединения, которые могут образоваться при взаимодействии компонентов на границе раздела фаз. Особенно это актуально при изготовлении композиционных материалов на основе серы, которая, как известно, при нагревании вступает в химическое взаимодействие со многими веществами.

При выборе наполнителя для изготовления композиционных материалов, работающих в условиях воздействия радиации, необходимо учитывать их функциональную принадлежность: для радиационно-защитных материалов используют наполнители, обеспечивающие эффективное поглощение ионизирующего излучения, а для радиационно-стойких композитов – наполнители, позволяющие регулировать процессы структурообразования и свойства материала. При этом такие наполнители поглощают незначительное количество энергии ионизирующих излучений, что сопровождается небольшими структурными преобразованиями и, следовательно, обеспечивает высокую радиационную стойкость наполнителя и композита. Отсюда очевидно, что выбор вида наполнителя для композиционного материала, подвергающегося воздействиям радиации, должен базироваться на подборе его химического состава, обеспечивающего эффективное поглощение или относительную «прозрачность» наполнителя к ионизирующему излучению. Этот вывод подтверждается результатами, представленными в

---

\* В научно-технической литературе серную мастику называют также серным цементом.

работе [156], согласно которым изменение массы конструкции радиационной защиты при замене базового материала и при условии обеспечения требуемого уровня радиационной безопасности равно:

$$\delta m_k = \left[ M_{\text{эт}} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_H \right]^{-1} \ln \left( \frac{B_{\text{эт}}}{B_H} \right) + \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_H^{-1} \left[ \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_H - \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{эт}} \right], \quad (2.1)$$

где  $\delta m_k$  – относительное изменение массы конструкции защиты;  $B$  – фактор накопления;  $\frac{\mu}{\rho}$  – массовый коэффициент ослабления излучения; индексы «эт», «н» – обозначения для базового и нового радиационно-защитного материала конструкции, соответственно.

При  $B_{\text{эт}} = B_H$  влияние химического состава очевидно:

$$\delta m_k = 1 - \frac{\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{эт}}}{\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_H}. \quad (2.2)$$

Повышение эффективности материала сопровождается, как правило, увеличением затрат на его изготовление. Поэтому для оценки эффективности применения разработанного материала целесообразно использовать показатель  $q_{ef}$ , характеризующий полезный эффект от увеличения его себестоимости:

$$q_{ef} = \frac{\delta C}{\delta \left( \frac{\mu}{\rho} \right)}, \quad (2.3)$$

где  $\delta C, \delta \left( \frac{\mu}{\rho} \right)$  – относительное изменение себестоимости и массового коэффициента ослабления, соответственно.

При этом применение материала эффективно при выполнении условия (рис. 2.1):

$$q_{ef} \leq 1. \quad (2.4)$$

Условие (2.4) устанавливает разбиение множества всех материалов на два подмножества: эффективные материалы (область ниже прямой  $q_{ef} = 1$ ) и неэффективные материалы (область выше прямой). Кривая относительного изменения стоимости разрабатываемого материала пересекает прямую

$q_{ef} = 1$  в двух точках: в начале координат и в точке  $\delta C_{пред}$ , соответствующей предельно целесообразному изменению стоимости материала.

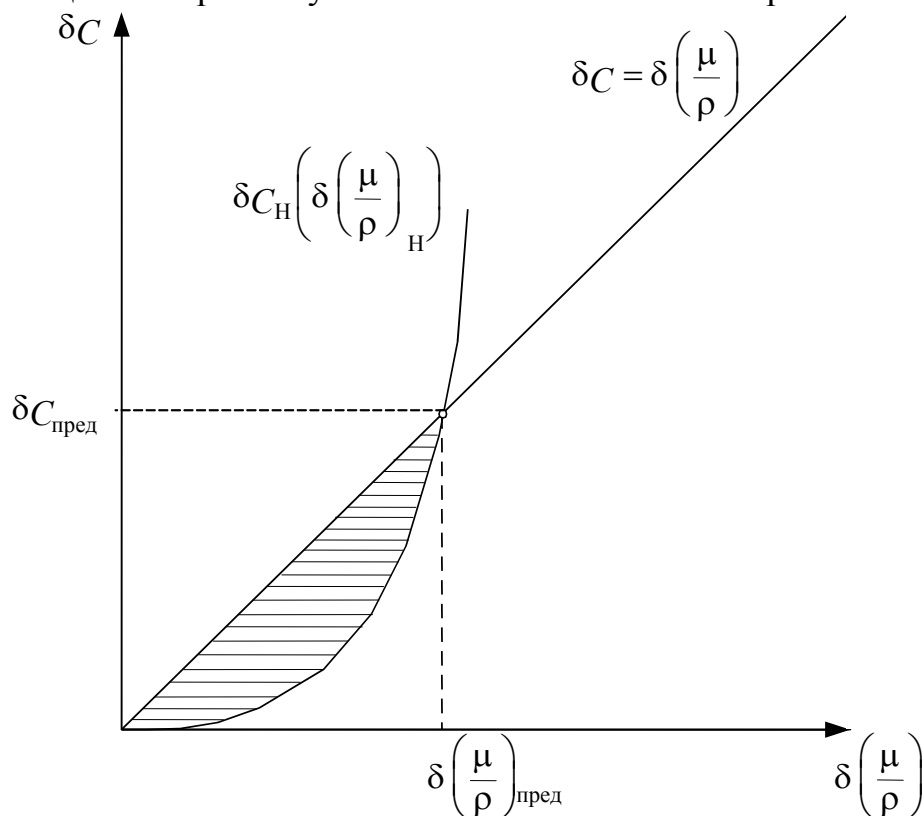


Рис. 2.1. Граница множества Парето в пространстве критериев

Тем самым в пространстве критериев установлена граница множества Парето.

При этом формулировка цели оптимизации как одновременного достижения наилучших защитных показателей при наименьшей стоимости приводит к задаче, не имеющей решения.

В некоторых случаях снижение радиационного воздействия до безопасного уровня требуется осуществить при ограниченных геометрических размерах конструкции. В этом случае эффективность композита можно оценить по коэффициенту  $k_G$ , равному:

$$k_G = h_n h_{эт}^{-1}, \quad (2.5)$$

где  $h_n$ ,  $h_{эт}$  — толщина защитного слоя, изготовленного, соответственно, из нового и базового материалов.

Применение материала эффективно при условиях:  $q_{ef} \leq 1$ ,  $k_G \leq 1$ .

Значения  $q_{ef}$  и  $k_G$  для композитов, изготовленных на различных наполнителях, доступных в Пензенской области и на территории РФ, приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Значения  $q_{ef}$  и  $h_G$  для серных композиций,  
изготовленных на различных наполнителях

Наполнитель	Состав С:Н:З (% по объему)	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Стоимость, руб./м <sup>3</sup>	$\mu$ <sup>**</sup> , см <sup>-1</sup>	$q_{ef}$ <sup>***</sup>	$k_G$
Барит	<b>50:50</b>	<b>3060</b>	<b>7790,3</b>	<b>0,187</b>	<b>0,88</b>	1,18
	20:30:50	3828	13414,4	0,232	1,23	<b>0,92</b>
	20:30:50*	7328	299479,4	0,500	12,76	<b>0,43</b>
Ферроборо- вый шлак	<b>50:50</b>	<b>2290</b>	<b>901,6</b>	<b>0,140</b>	<b>0,14</b>	1,52
	<b>20:30:50</b>	<b>2596</b>	<b>1234,2</b>	<b>0,155</b>	<b>0,17</b>	1,37
	20:30:50*	6866	295346,2	0,471	13,36	<b>0,45</b>
Оксид свинца	50:50	5655	325384,8	0,389	17,82	0,55
	20:30:50*	8885	490036,2	0,621	16,81	<b>0,34</b>
Отход сте- кольного про- изводства	<b>50:50</b>	<b>3440</b>	<b>8527,4</b>	<b>0,227</b>	<b>0,80</b>	<b>0,94</b>
	<b>20:30:50</b>	<b>4436</b>	<b>13435,5</b>	<b>0,295</b>	<b>0,97</b>	<b>0,72</b>
	20:30:50*	7556	299921,7	0,524	12,19	<b>0,41</b>
Сажа	50:50	1890	15513,6	0,120	2,75	1,77
	20:30:50*	6626	304113,4	0,460	14,08	<b>0,46</b>
Известняк	<b>50:50</b>	<b>2190</b>	<b>401,0</b>	<b>0,143</b>	<b>0,05</b>	1,49
	<b>20:30:50</b>	<b>2436</b>	<b>433,4</b>	<b>0,161</b>	<b>0,06</b>	1,32
	20:30:50*	6806	295045,9	0,474	13,26	<b>0,45</b>
Кварцевый песок	<b>50:50</b>	<b>2190</b>	<b>327,4</b>	<b>0,139</b>	<b>0,05</b>	1,53
	<b>20:30:50</b>	<b>2436</b>	<b>315,5</b>	<b>0,155</b>	<b>0,04</b>	1,37
	20:30:50*	6806	295001,7	0,471	13,34	<b>0,45</b>

Примечание: С – сера; Н – наполнитель; З – заполнитель (\* – свинцовая дробь);  $\rho$  – средняя плотность;  $\mu$  – линейный коэффициент ослабления; \*\* – для энергии гамма-квантов 1 МэВ; \*\*\* – коэффициент рассчитан для энергии 1 МэВ; базовый состав: баритовый бетон на портландцементом вяжущем; толщина защитного слоя, изготовленного из базового материала, равна 129,95 см; характеристики источника: активность источника –  $1 \cdot 10^{15}$  Бк; энергия, излучаемая источником, – 160 Гр/с; доза за слоем защиты –  $3,05 \cdot 10^{-10}$  Гр/с (90 мкР).

Определить вид оптимального наполнителя из группы функционально отобранных дисперсных фаз можно по величине скалярного мультипликативного критерия, предложенного в работе [203]:

$$k_f = k_R k_d k_v, \quad (2.6)$$

где  $k_R$  – коэффициент, учитывающий синергетический эффект в совместном влиянии основных характеристик наполнителя и композита ( $k_R = \Delta R R_0^{-1}$ ; здесь  $\Delta R$  – разность между эмпирической прочностью и зна-



чением, вычисленным по экспериментально-статистической модели  $R = R(v_f, S_{уд})$  в точке, соответствующей наибольшему значению эмпирической прочности  $R_0$ ;  $v_f$  – объемная доля наполнителя;  $S_{уд}$  – удельная поверхность наполнителя);  $k_d$  – коэффициент дисперсности ( $k_d = d_f d_0^{-1}$ ; здесь  $d_0$  – граница дисперсности, отделяющая мелкий наполнитель от наполнителя;  $d_f$  – диаметр частицы наполнителя);  $k_v$  – концентрационный коэффициент ( $k_v = v_f \eta_f^{-1}$ ; здесь  $\eta_f$  – максимальная плотность упаковки частиц наполнителя).

Наполнитель выбирается из условия  $k_f = \max$ . Целесообразность применения других наполнителей может быть обоснована другими показателями (например, стоимость, возможность утилизации и т.д.).

Кроме эффективного химического состава наполнителя для композиционных материалов, стойких в особо агрессивных средах, должны обладать следующими свойствами:

- 1) хорошо смачиваться расплавом серы;
- 2) не вступать во взаимодействие с серой или образовывать соединения, устойчивые в эксплуатационных средах;
- 3) иметь температурный коэффициент линейного расширения, близкий по значению к аналогичному показателю для серного вяжущего;
- 4) иметь невысокий модуль упругости;
- 5) обладать высокой стойкостью к эксплуатационным воздействиям.

Очевидно, что определить вид наполнителя, соответствующего указанным требованиям, трудно. Поэтому целесообразно применять комплексные наполнители, каждый компонент которых позволяет регулировать процесс структурообразования или функциональные свойства материала. В качестве таких наполнителей могут быть использованы смеси веществ, оптимально сочетающие химические элементы большой и малой атомной массы (смесь барита, оксида свинца, отходы тяжелых флинтгов и др.).

## 2.2. Исследование структуры серных композитов

Сера является типичным кристаллическим веществом, структура и фазовый состав которого зависят от рецептуры и технологического регламента изготовления материала. Для изучения влияния рецептурно-технологических факторов на строение и дефектность серы целесообразно использовать метод рентгеноструктурного анализа. Кроме того, применение указанного метода позволяет установить химическую активность дисперсной фазы (наполнителя), а также изучить структуру и фазовый состав соединений, образующихся на границе раздела фаз «сера – наполнитель».

При проведении исследований для изготовления радиационно-защитных серных композитов в качестве наполнителей использовали материалы, не только характеризующиеся эффективным химическим составом, обеспечивающим высокие показатели эксплуатационных свойств композита, но и способные взаимодействовать с серой (табл. 2.2). Образующиеся соединения оказывают значительное влияние на процессы формирования структуры материала и его физико-механические и эксплуатационные свойства.

Т а б л и ц а 2.2

Результаты расчета значений изобарно-изотермического потенциала процесса образования сульфидов на границе раздела фаз «сера – наполнитель»

№ п/п	Наполнитель	Схема реакции	$\Delta Z^{298}$ , кДж/моль
1	Оксид свинца	$2 \text{PbO} + 3 \text{S} \rightarrow 2\text{PbS} + \text{SO}_2$	-107,87
2	Барит	$\text{BaSO}_4 + 2\text{S} \rightarrow \text{BaS} + \text{SO}_2$	295,40
3	Ферроборовый шлак	$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{S} \rightarrow 4\text{AlS} + 3\text{SO}_2$	2750,18
		$\text{CaO} + 2\text{S} \rightarrow \text{CaS} + \text{SO}_2$	-178,40
		$\text{MgO} + 2\text{S} \rightarrow \text{MgS} + \text{SO}_2$	-72,10
		$2\text{FeO} + 3\text{S} \rightarrow 2\text{FeS} + \text{SO}_2$	15,15
		$2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{S} \rightarrow 4\text{BS} + 3\text{SO}_2$	2590,9
		$2 \text{SiO}_2 + 3 \text{S} \rightarrow \text{SiS}_2 + \text{SO}_2$	379,36

В первом разделе отмечено, что при повышении температуры фазовый состав и структура серы изменяются. Образующиеся аллотропы являются неустойчивыми соединениями, реверсирующими в  $\alpha$ -модификацию. Как показали исследования, процесс перекристаллизации серы достаточно продолжителен: через 6 месяцев после нагревания фазовый состав серы представлен  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациями (рис. 2.2 и табл. 2.3).

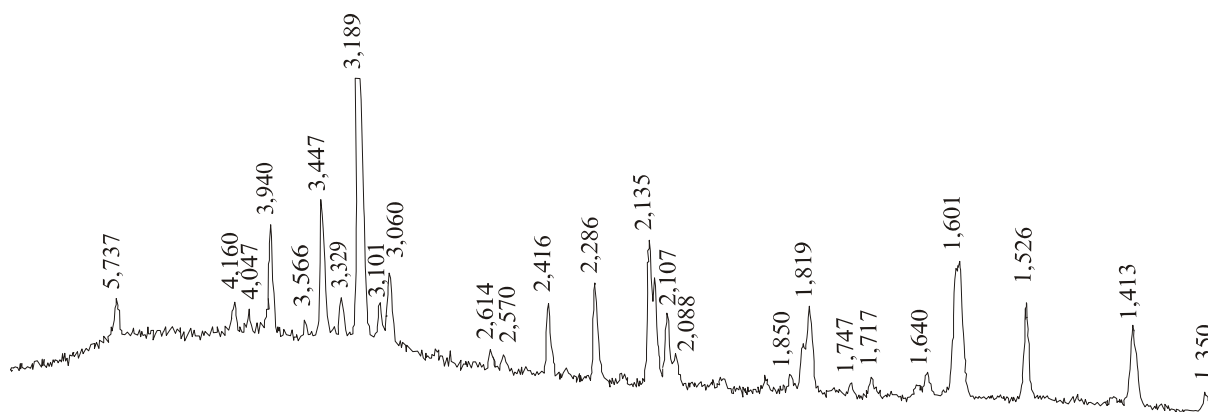


Рис. 2.2. Рентгенограмма серы

Анализ рис. 2.2 показывает, что максимумы, характерные для  $\alpha$ -модификации, смещены в область меньших углов, а для  $\beta$ -модификации – в область больших углов. Это свидетельствует о кристаллизации  $\alpha$ -серы в стесненных условиях и о внедрении в структуру  $\beta$ -модификации, нарушающей строение кристаллов. Очевидно, что такая структура серы имеет повышенную дефектность и низкие прочностные свойства. Кроме того, перекристаллизация  $\beta$ -серы приводит к возникновению высоких внутренних напряжений, нарушению спайности кристаллов и повышению хрупкости серы.

Рентгеноструктурные исследования серных композиционных материалов, изготовленных на выбранных наполнителях (см. табл. 2.2), показывает, что на границе раздела фаз протекают твердофазные реакции, в результате которых образуются соединения сложного химического состава (рис. 2.3...2.11, табл. 2.3).

Т а б л и ц а 2 . 3

Дифракционные характеристики серы, барита,  
ферроборового шлака, оксида свинца

<b>Сера</b>							
Сингонии							
ромбическая ( $\alpha$ )				моноклинная ( $\beta$ )			
$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8
7,690	6	2,424	14	6,650	25	1,708	2
5,760	14	2,375	4	6,630	4	1,679	2
5,680	6	2,366	4	4,410	6	1,635	6
4,800	2	2,288	6	3,790	14	1,599	2
4,190	2	2,146	4	3,740	20	1,567	4
4,060	12	2,112	10	3,290	100	1,452	18
3,910	12	1,988	4	3,100	10	1,432	4
3,850	100	1,900	8	3,040	12		
3,570	8	1,823	4	3,000	4		
3,440	40	1,781	12	2,600	2		
3,380	4	1,754	8	2,490	8		
3,330	25	1,725	8	2,460	6		
3,210	60	1,698	8	2,440	4		
<b>Барит</b>		<b>Оксид свинца</b>		<b>Ферроборовый шлак</b>			
$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$		
1	2	3	4	5	6		
4,392	3	6,133	35	6,108	16		
4,307	6	5,812	34	4,407	98		
4,226	1	4,362	2	3,580	36		

Окончание табл. 2.3

1	2	3	4	5	6
3,862	9	3,906	2	3,481	97
3,766	1	3,697	2	3,212	8
3,536	62	3,623	4	3,066	48
3,397	100	3,354	100	2,865	45
3,298	18	3,246	11	2,738	35
3,076	24	3,081	38	2,698	36
2,863	11	3,040	37	2,585	100
2,826	9	2,913	98	2,521	15
2,711	15	2,877	81	2,425	24
2,466	3	2,764	65	2,392	8
2,311	6	2,723	8	2,315	11
2,288	2	2,621	47	2,170	9
2,273	1	2,429	4	2,046	16
2,199	6	2,361	6	1,993	9
2,110	16	2,275	5	1,896	9
2,095	15	2,242	10	1,862	10
2,047	5	2,065	3	1,795	16
1,974	1	2,021	9	1,756	13

На рис. 2.3 представлена рентгенограмма барита, а на рис. 2.4 и 2.5 – рентгенограммы серных мастик, изготовленных на указанном наполнителе. Сравнение межплоскостных расстояний рентгенограмм, приведенных на рис. 2.4 и 2.5, с данными рис. 2.3 и межплоскостными расстояниями для различных модификаций серы (см. табл. 2.3) показывает, что на рентгенограммах рис. 2.4 и 2.5 наблюдаются максимумы, соответствующие сере (7,622, 5,734, 4,435, 3,864, 3,450, 3,105, 2,277, 2,114, 1,849, 1,778, 1,750, 1,722, 1,670, 1,640, 1,588Å), бариту (3,570, 3,332, 3,212, 2,828, 2,742, 2,471, 2,318, 2,208, 2,114, 2,101, 2,048, 1,849, 1,778, 1,750Å) и новообразованиям (3,450, 3,105, 2,742, 2,318, 2,208, 2,114, 2,101, 2,048, 1,849Å). Идентифицировать образующиеся соединения по базе данных программы «КОМФИЗ» и литературным данным [29, 157] не удастся. Вероятно, в результате химического взаимодействия на границе раздела фаз образуются соединения переменного химического состава ( $m\text{BaSO}_4 \cdot n\text{BaS}_x$ ). Необходимо отметить, что на рентгенограммах композитов многие максимумы, характерные для барита и серы, имеют значительно большие значения интенсивностей, чем на рентгенограммах исходных компонентов. Это также свидетельствует об образовании новых соединений, которое подтверждается повышением интенсивностей пиков, соответствующих новообразованиям, при увеличении степени наполнения композитов, а также смещением максимумов серы (3,864 вместо 3,850Å) и барита (3,332 вместо 3,397Å): смещение максимумов

мов серы в область меньших углов говорит о кристаллизации серы в стесненных условиях, а смещение максимумов барита в область больших углов – о внедрении в структуру барита других атомов.

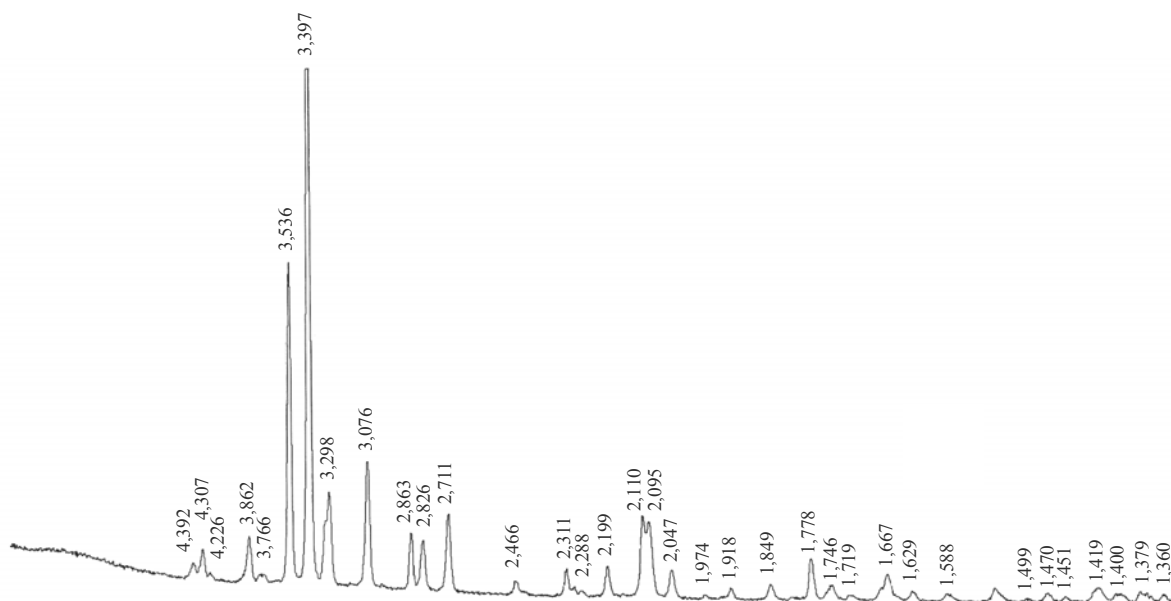


Рис. 2.3. Рентгенограмма барита

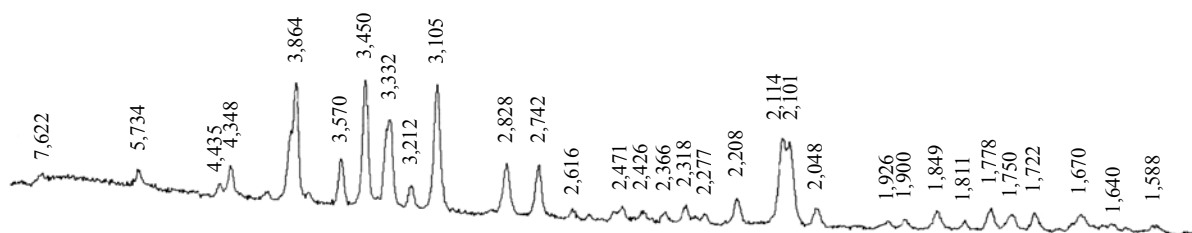


Рис. 2.4. Рентгенограмма серной мастики на барите ( $\nu_f=0,35$ )

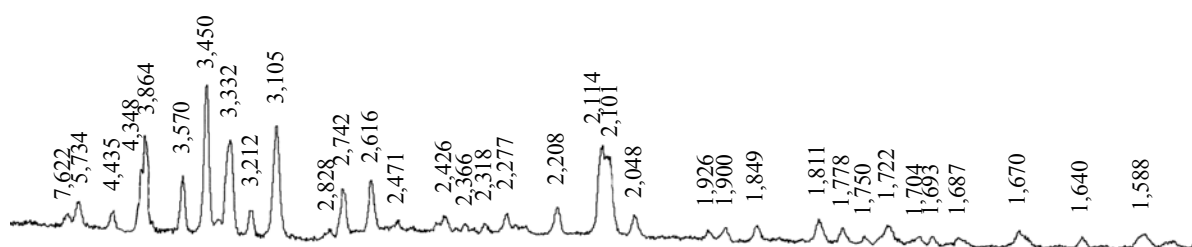


Рис. 2.5. Рентгенограмма серной мастики на барите ( $\nu_f=0,4$ )

При введении в мастики на барите парафина и сажи наблюдается изменение структуры материала (рис. 2.6 и 2.7), которое выражается в основном в уменьшении значений интенсивностей максимумов, соответствующих новообразованиям (табл. 2.4), и в повышении интенсивностей пиков, соответствующих сере и бариту. Это свидетельствует об уменьшении количества продуктов реакции вследствие частичной блокировки поверхности наполнителя указанными добавками.

Таблица 2.4

Дифракционные характеристики новообразований, образующихся  
в серных мастиках на барите

Без добавок		С добавкой 0,5% парафина		С добавкой 1% сажи	
$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$
1	2	3	4	5	6
4,348	25	4,349	14	4,341	12
3,450	100	3,445	97	3,445	100
3,332	70	3,323	59	3,324	6
3,105	99	3,106	68	3,110	8
2,828	41	2,832	31	2,832	31
2,742	41	2,726	35	2,728	41
2,318	16	2,323	9	2,326	11
2,114	70	2,120	58	2,118	42
2,101	66	2,105	50	2,106	41
2,048	14	2,053	14	2,052	17
1,849	14	1,854	12	1,856	10

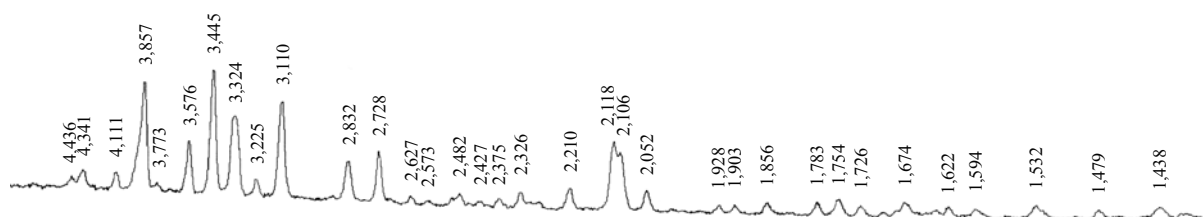


Рис. 2.6. Рентгенограмма серной мастики на барите, модифицированной 1% сажи

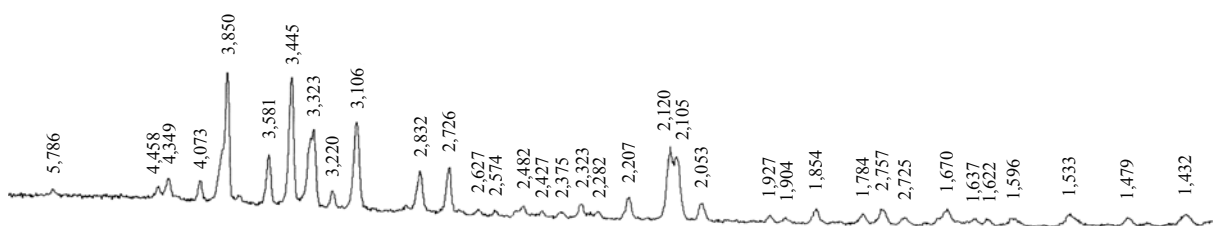


Рис. 2.7. Рентгенограмма серной мастики на барите, модифицированной 0,5% парафина

На рис. 2.9 представлена рентгенограмма серной мастики на основе ферроборового шлака. По наличию комплекса основных дифракционных максимумов можно идентифицировать кристаллические фазы, обусловленные присутствием серы (5,766, 4,453, 4,069, 3,861, 3,451, 3,221, 1,904, 1,783Å), ферроборового шлака (4,453, 3,509, 3,115, 3,087, 2,52, 1,783, 1,541, 1,537Å) и новообразований (3,221, 2,884, 2,849, 2,630, 2,520, 2,004, 1,801, 1,688, 1,649Å). Как и для мастик на основе барита идентифицировать ново-

образования не удастся. Это свидетельствует о протекании сложных твердофазных химических реакций взаимодействия между наполнителем и серой.

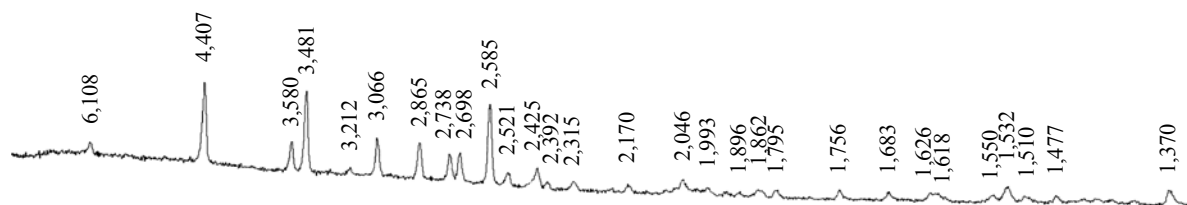


Рис. 2.8. Рентгенограмма ферроборового шлака

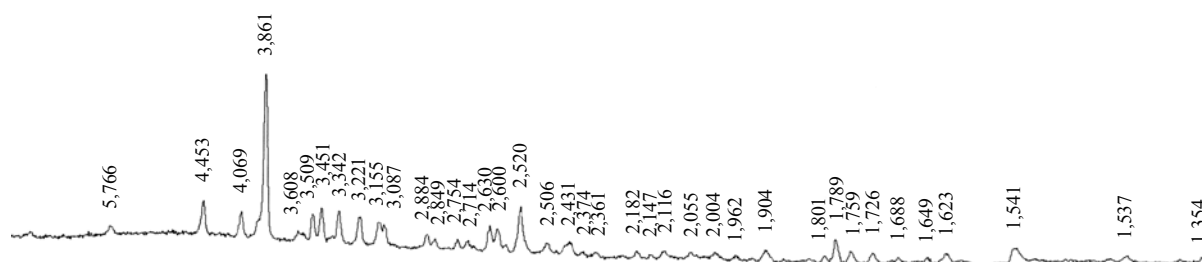


Рис. 2.9. Рентгенограмма серной мастики на ферроборовом шлаке

Аналогичный вывод можно сделать из рентгенограммы серной мастики на основе оксида свинца (рис. 2.11). В этом случае также наблюдаются максимумы, характерные для серы (4,064, 3,857, 3,116, 3,069, 1,829, 1,452Å), наполнителя (6,233, 3,382, 2,905, 2,791, 2,634, 2,260, 2,031, 1,913, 1,829, 1,755, 1,723, 1,641, 1,415Å) и сульфидов свинца (2,946, 2,031, 1,755, 1,723, 1,641Å).

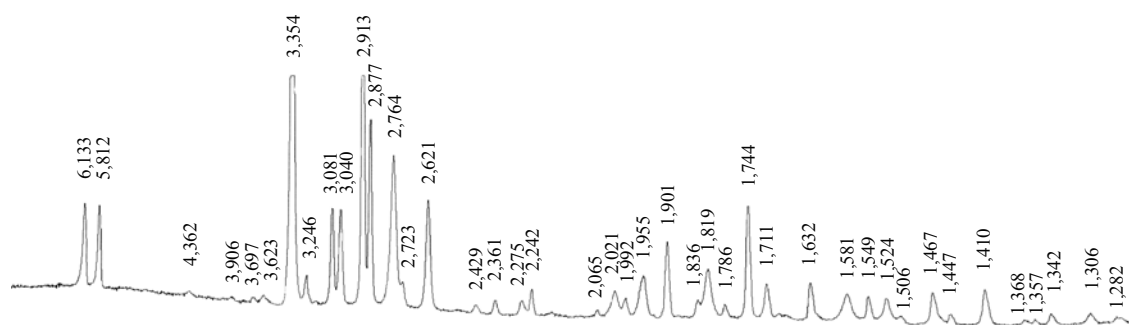


Рис. 2.10. Рентгенограмма оксида свинца

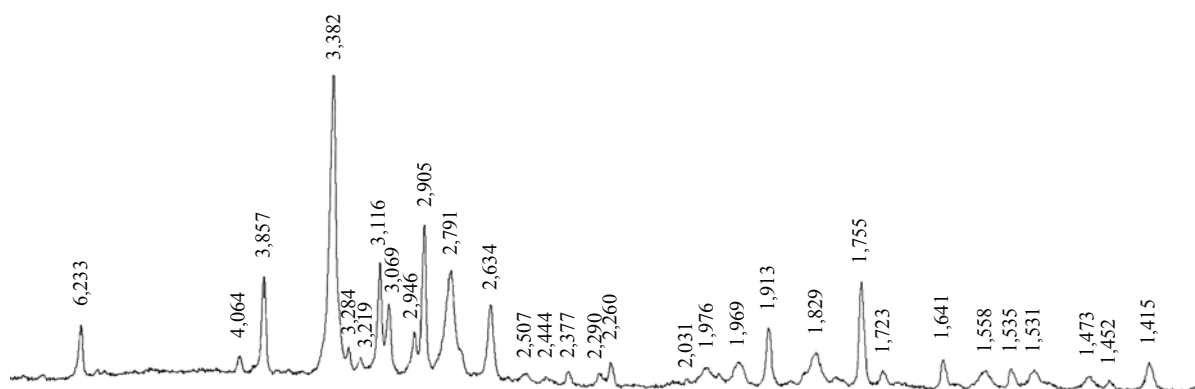


Рис. 2.11. Рентгенограмма серной мастики на оксиде свинца

Необходимо также отметить, что максимумы, характерные для сульфидов свинца, «маскируются» под максимумы, соответствующие оксиду свинца. Об этом свидетельствуют более высокие значения интенсивностей соответствующих пиков.

Из рентгенограмм серных мастик видно, что наполнители оказывают влияние на структуру серы (табл. 2.5)

Анализ табл. 2.5, проведенный с учетом наименьшей погрешности определения межплоскостных расстояний (табл. 2.6), показывает, что на кристаллическую структуру серы наполнители оказывают некоторое влияние. На рентгенограммах серных мастик, изготовленных на указанных наполнителях, наблюдается смещение основных максимумов серы в область больших углов, что свидетельствует о внедрении в кристаллы серы наполнителя. Отсюда следует, что частицы дисперсной фазы не являются центрами кристаллизации серы. Справедливость этого вывода подтверждается также теоретическим расчетом, проведенным на структурной модели композиционного материала (рис. 2.12).

Т а б л и ц а 2 . 5

Влияние наполнителей на кристаллическое строение серы

Наполнитель	Значения межплоскостных расстояний основных рефлексов (Å) α-модификации серы для максимумов с интенсивностью, %		
	40	60	100
Барит	3,450	3,212	3,864
Ферроборовый шлак	3,451	3,221	3,861
Оксид свинца	3,441	3,210	3,857

Т а б л и ц а 2 . 6

Погрешность  $\Delta d$  определения межплоскостных расстояний для различных дифракционных спектров [158]

$d, \text{Å}$	$\Delta d, \text{Å}$ , полученные		
	НБС*	с внутренним эталоном	без внутреннего эталона
8,0...5,0	0,014...0,006	0,08...0,03	0,10...0,04
5,0...3,0	0,006...0,002	0,03...0,01	0,04...0,013
3,0...2,0	0,002...0,001	0,01...0,005	0,013...0,006
2,0...1,5	0,001...0,0005	0,005...0,0025	0,006...0,003
1,5...1,0	0,0005...0,0002	0,0025...0,001	0,003...0,001

\* По данным Национального Бюро Стандартов США [158].



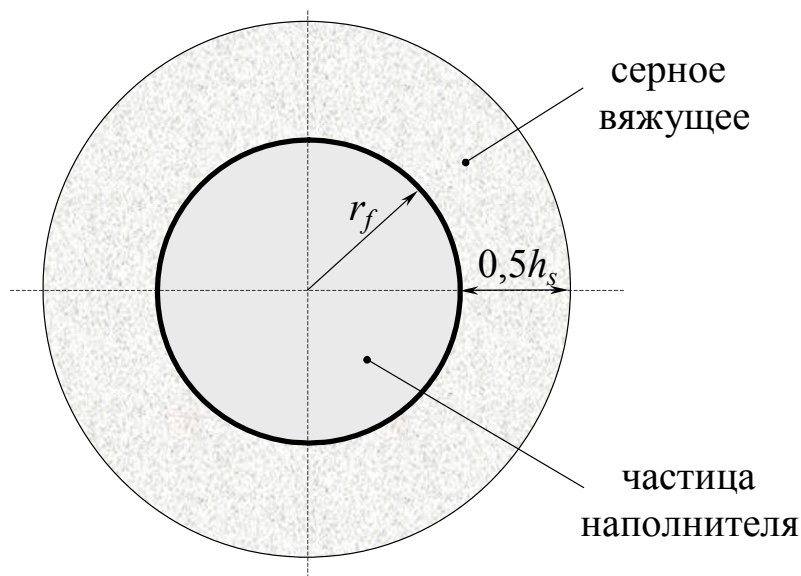


Рис. 2.12. Структурная модель композиционного материала:  
 $r_f$  – радиус частицы наполнителя;  $h_s$  – толщина прослойки серы

Необходимым условием кристаллизации является достижение некоторого предельного состояния (критического переохлаждения) при данных условиях [159...161]. Реализация преимуществ гетерогенной кристаллизации возможна в условиях термодинамического равновесия, то есть при равномерном охлаждении расплава. При наличии объемных эффектов, сопровождающихся возникновением градиента температуры по объему изделия, дисперсные фазы могут являться центрами кристаллизации только при медленном охлаждении.

С использованием модели композиционного материала рассчитаем температуру границы раздела фаз  $T_{sf}$ . Очевидно, что при  $T_{sf}$  больше температуры кристаллизации серы  $T_{кр}$  частицы наполнителя не являются центрами кристаллизации. В первом приближении структурную модель серного материала представим в виде трехслойной шаровой стенки (рис. 2.13). Кроме того, примем, что геометрические размеры модели и коэффициенты теплопроводности компонентов не зависят от температуры.

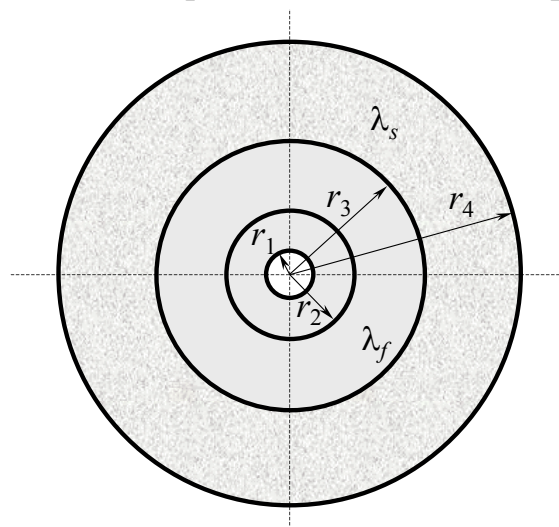


Рис. 2.13. Расчетная схема:  
 $r_i$  – геометрические размеры слоев  
 $(r_1 = 0,05r_f, r_2 = 0,2r_f, r_3 = r_f,$   
 $r_4 = r_f (\eta v_f^{-1})^{\frac{1}{3}},$  где  $r_f$  – радиус частицы  
наполнителя;  $\eta=0,74$ ;  $v_f$  – объемная  
степень наполнения);  $\lambda_f, \lambda_s$  – коэффи-  
циенты теплопроводности соответ-  
венно наполнителя и серы

Следуя классическому алгоритму расчета распределения температуры в многослойных шаровых стенках [162], определим величину теплового потока:

$$Q = \frac{2\pi(T_{S1} - T_{Sn+1})}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{2\lambda_i} \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_{i+1}} \right)}$$

и температуру на границе раздела фаз

$$T_{S(i+1)} = T_{S1} - \frac{Q}{2\pi} \sum_{k=1}^i \frac{1}{2\lambda_k} \left( \frac{1}{r_k} - \frac{1}{r_{k+1}} \right),$$

где  $T_{S1}$ ,  $T_{Sn+1}$  – температуры граничных слоев ( $T_{S1} = 160$  °С,  $T_{Sn+1} = T_{кр} = 120$  °С).

Расчеты, проведенные для выбранных наполнителей (табл. 2.7), показывают, что температура на границе раздела фаз «сера – наполнитель» составляет 121...136 °С.

Т а б л и ц а 2 . 7

Основные свойства выбранных наполнителей

Наполнитель	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	$\rho_f$ , кг/м <sup>3</sup>	$\lambda_f$ , Вт/(м·К)
Барит	250	4340	–
Ферроборовый шлак	150	2800	0,8
Оксид свинца	300	9530	2,8...4,5

П р и м е ч а н и е .  $S_{уд}$ ,  $\rho_f$  – соответственно, удельная поверхность и средняя плотность наполнителя.

Полученные расчетные данные показывают, что применяемые наполнители, коэффициент теплопроводности которых изменяется в широком диапазоне значений (0,8...4,5 Вт/(м·К)), не являются центрами кристаллизации серы. Этот вывод особенно справедлив для неравномерного объемного охлаждения изделий из серных материалов, кристаллизация которых начинается с ограждающих поверхностей.

Таким образом, проведенные рентгеноструктурные исследования показывают, что между серой и дисперсными фазами могут протекать твердофазные реакции с образованием различных соединений на границе раздела фаз. Для предварительного определения химической активности наполнителя можно использовать методы химической термодинамики. При этом необходимо учитывать активацию поверхности наполнителей в процессе их подготовки (дробления и помола).

Однако метод рентгенофазового анализа не позволяет идентифицировать соединения, количество которых меньше пороговой концентрации. Кроме того, новообразования оказывают влияние на структуру серного

связующего: наблюдается смещение основных дифракционных максимумов серы в область меньших углов, что свидетельствует о ее кристаллизации в стесненных условиях. Введение добавок приводит к уменьшению интенсивности протекания химических реакций на границе раздела фаз.

### 2.3. Технологические свойства

Одними из наиболее важных технологических свойств композиционных материалов, оказывающих существенное влияние на качество формирующейся структуры, являются подвижность и удобоукладываемость смеси. Эти свойства смеси на основе серного связующего в основном зависят от вида и количества модифицирующей добавки, вида наполнителя, его дисперсности, степени наполнения материала, а также интенсивности физико-химического взаимодействия на границе раздела фаз «сера – наполнитель», температуры компонентов при совмещении, способа и условий приготовления материала [163].

Влияние рецептурных факторов на удобоукладываемость бетонной смеси на основе традиционных вяжущих подробно изучено и широко представлено в научно-технической литературе. Так, для бетонов и растворов на основе портландцемента Ю.М. Баженовым получено правило, показывающее влияние крупности заполнителя на реологические свойства бетонной смеси, а именно: «...при увеличении удельной поверхности заполнителя подвижность бетонной смеси уменьшается даже при одинаковой толщине прослоек цементного теста» [47].

Определим влияние удельной поверхности дисперсной фазы на реологические свойства серных смесей [164]. Для этого рассмотрим модель бетонной смеси, предложенную Ю.М. Баженовым [47] (рис. 2.14).

Суть модели заключается в следующем. Укладка и заполнение формы бетонной смесью происходят по некоторым плоскостям скольжения, в которых касательные напряжения  $\tau$  достигают или превышают значение предельного напряжения сдвига  $\tau_{пр}$ .

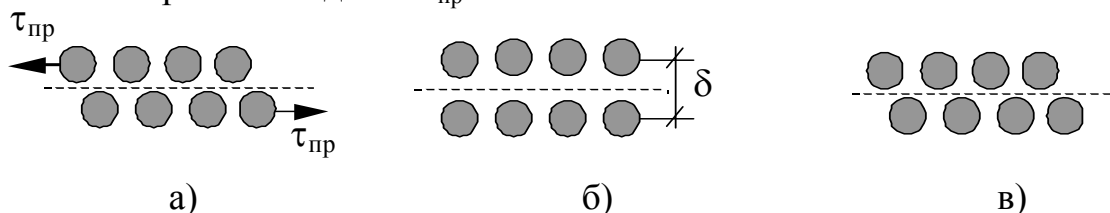


Рис. 2.14. Модель укладки бетонной смеси по Ю. М. Баженову [47]

При образовании плоскости скольжения среднее расстояние между частицами слоев увеличивается на величину  $\delta$  (рис. 2.14, б). Для этого необходимо затратить энергию, которая расходуется на преодоление сил сопротивления среды и увеличения потенциальной энергии частиц. После

завершения процесса укладки и уплотнения бетонной смеси расстояние между частицами заполнителя восстанавливается до первоначального значения (рис. 2.14, в). Определим количество энергии, необходимой для перемещения частиц первого слоя относительно частиц второго слоя (2.14, а...в).

Очевидно, что движение частиц заполнителя в плоскости скольжения идентично. Поэтому подробно рассмотрим движение одной частицы (рис. 2.15).

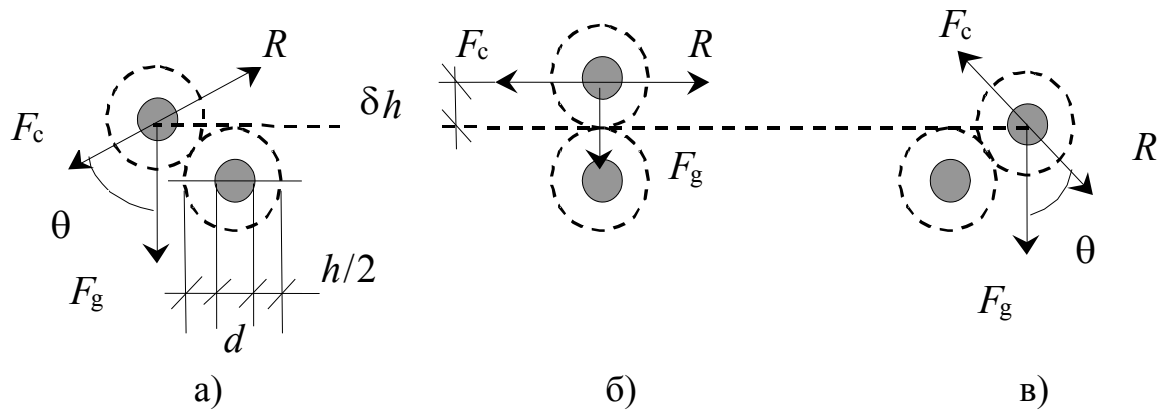


Рис. 2.15. Модель движения частиц в слое:

$R$  – движущая сила;  $F_c$  – сила сопротивления среды;  $F_g$  – сила тяжести

Определим силы, действующие на частицу:

✓ сила тяжести:

$$F_g = mg = \frac{\pi}{6} d_f^3 \rho_f g, \quad (2.7)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения;  $d_f$  – диаметр частицы;  $\rho_f$  – плотность материала частицы;

✓ сила сопротивления при условии перемещения частицы с постоянной скоростью  $\vartheta$ :

$$F_c = 3\pi\mu d_f \vartheta, \quad (2.8)$$

где  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости;  $\vartheta$  – скорость движения частицы ( $d\vartheta/dt=0$ ).

Запишем уравнения, определяющие значения движущих сил  $R_i$  при перемещении частицы:

✓ из положения (2.15, а) в (2.15, б):

$$R_1 = F_c + F_g \cos\theta; \quad (2.9)$$

✓ из положения (2.15, б) в (2.15, в):

$$R_2 = F_c - F_g \cos\theta. \quad (2.10)$$

Энергии, затрачиваемые на перемещение частицы из положения (2.15, а) в (2.15, б) и из (2.15, б) в (2.15, в), соответственно равны:

$$E_1 = R_1 \frac{1}{2} l \quad \text{и} \quad E_2 = R_2 \frac{1}{2} l, \quad (2.11)$$

где  $l$  – длина пути частицы.

Суммарная энергия, затрачиваемая на перемещение частицы первого слоя относительно второго слоя, равна:

$$E = E_1 + E_2 = \frac{1}{2} l (R_1 + R_2) = F_c l. \quad (2.12)$$

Длина пути  $l$  зависит от плотности упаковки частиц в слое. При плотной упаковке частиц (рис. 2.16) длина пути составляет:

$$l = 2\pi \frac{\theta}{360} (d_f + h), \quad (2.13)$$

где  $\theta$  – телесный угол частицы между положениями (2.15, а) и (2.15, в) (при плотной упаковке  $\theta = 60^\circ$ ).

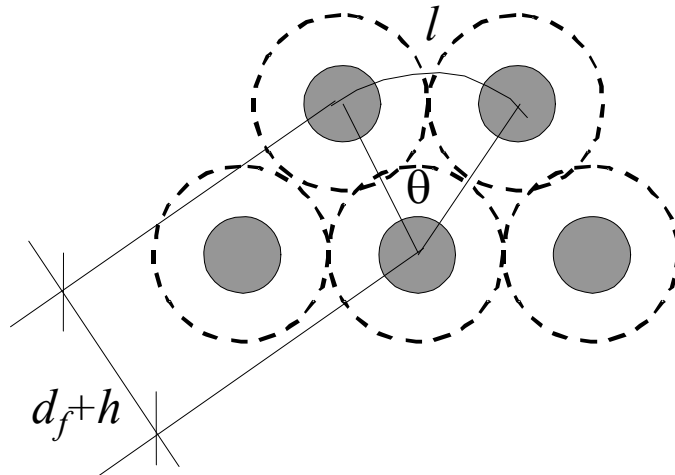


Рис. 2.16. Расположение частиц в бетонной смеси

Подставив уравнения (2.13) и (2.8) в выражение (2.12), получим:

$$E = 3\pi\mu d_f \vartheta 2\pi \frac{\theta}{360} (d_f + h) = \pi^2 \mu d_f (d_f + h) \vartheta. \quad (2.14)$$

При перемещении всего слоя затрачиваемая энергия возрастает на число частиц, содержащихся в слое:

$$E_\Sigma = N \cdot E, \quad (2.15)$$

где  $N$  – количество частиц наполнителя.

Количество частиц наполнителя в объеме  $V_0$  может быть определено по формуле

$$N = \frac{6\eta V_0}{\pi(d_f + h)^3}, \quad (2.16)$$

где  $\eta$  – плотность упаковки частиц наполнителя.

Подставив уравнения (2.16) и (2.14) в выражение (2.15) и заменив  $V_0$  на  $S(d_f+h)$ , окончательно получим:

$$E_\Sigma = \frac{6\pi\eta\mu S\vartheta}{\left(1 + \frac{h}{d_f}\right)}, \quad (2.17)$$

где  $S$  – площадь контакта слоев.

При постоянных значениях  $\eta$ ,  $\mu$ ,  $S$  и  $\vartheta$  уравнение (2.17) можно преобразовать:

$$E_\Sigma = \frac{A}{1 + \frac{h}{d_f}}, \quad (2.18)$$

где  $A = 6 \cdot \eta \cdot \pi \cdot \mu \cdot S \cdot \vartheta$ .

Анализ уравнения (2.18) показывает, что при увеличении соотношения  $h/d_f$  энергия, затрачиваемая на перемещение частиц наполнителя, уменьшается (рис. 2.17). Увеличить соотношение  $h/d_f$  можно, уменьшив дисперсность наполнителя  $d_f$  (при  $h=\text{const}$ ) или увеличив толщину прослойки вяжущего  $h$  ( $d_f=\text{const}$ ).

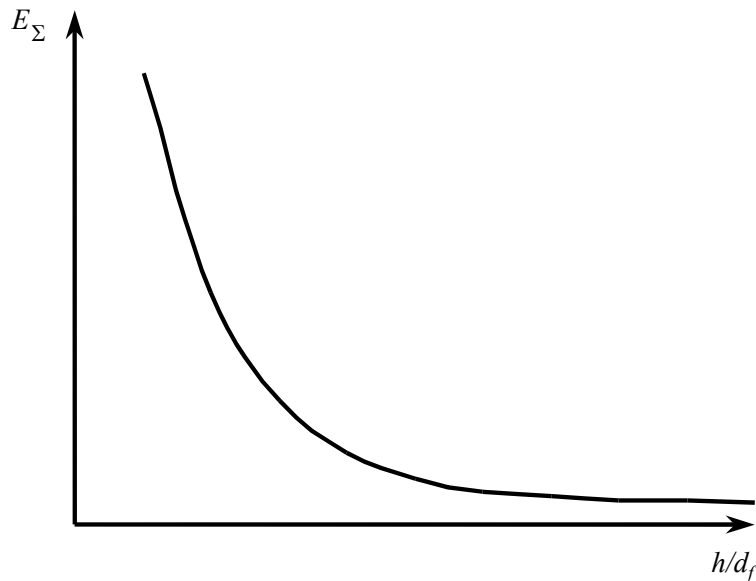


Рис. 2.17. Зависимость  $E_\Sigma$  от  $h/d_f$

Эти способы увеличения соотношения  $h/d_f$  приводят к уменьшению объемной степени наполнения материала:

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

где  $\eta$  – предельная плотность упаковки частиц наполнителя (для монодисперсного наполнителя  $\eta=0,74$ );  $v_f$  – объемная степень наполнения), что естественно приводит к повышению подвижности смеси.

Проводились исследования влияния основных рецептурных факторов на реологические свойства радиационно-защитных серных мастик. Подвижность мастик оценивали величиной предельного напряжения сдвига, которое определяли при температуре 150...160 °С методом гравитационного расплыва [165]. Результаты исследований представлены на рис. 2.18.

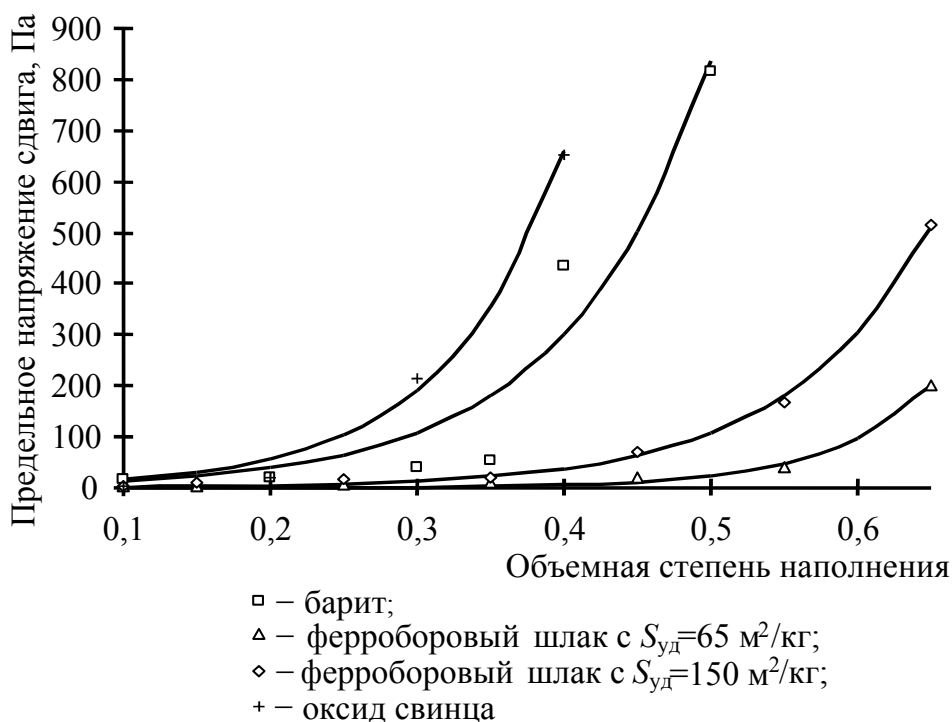


Рис. 2.18. Зависимость предельного напряжения сдвига радиационно-защитных серных мастик на различных наполнителях от объемной степени наполнения

Из представленных экспериментальных данных видно, что с увеличением степени наполнения наблюдается закономерное снижение подвижности серных мастик. Причем скорость изменения функции  $\tau = f(v_f)$  пропорциональна  $\tau$  (рис. 2.19):

$$\frac{d\tau}{dv_f} = b\tau. \quad (2.19)$$

Увеличение скорости  $\frac{d\tau}{dv_f}$  можно объяснить закономерным возрастанием энергии, расходуемой на перемещение частиц

$$E_{\Sigma} = A \cdot \sqrt[3]{\frac{v_f}{\eta}}, \quad (2.20)$$

и возрастанием однородности распределения фаз в смеси.

Общий интеграл уравнения (2.19) имеет вид

$$\tau = ae^{bv_f}, \quad (2.21)$$

где  $a$  – константа (при  $v_f = 0$  постоянная интегрирования  $a = \tau_0$ ; здесь  $\tau_0$  – предельное напряжение сдвига серного связующего);  $b$  – коэффициент, учитывающий влияние вида, геометрических и физико-химических свойств наполнителя;  $v_f$  – объемная доля наполнителя.

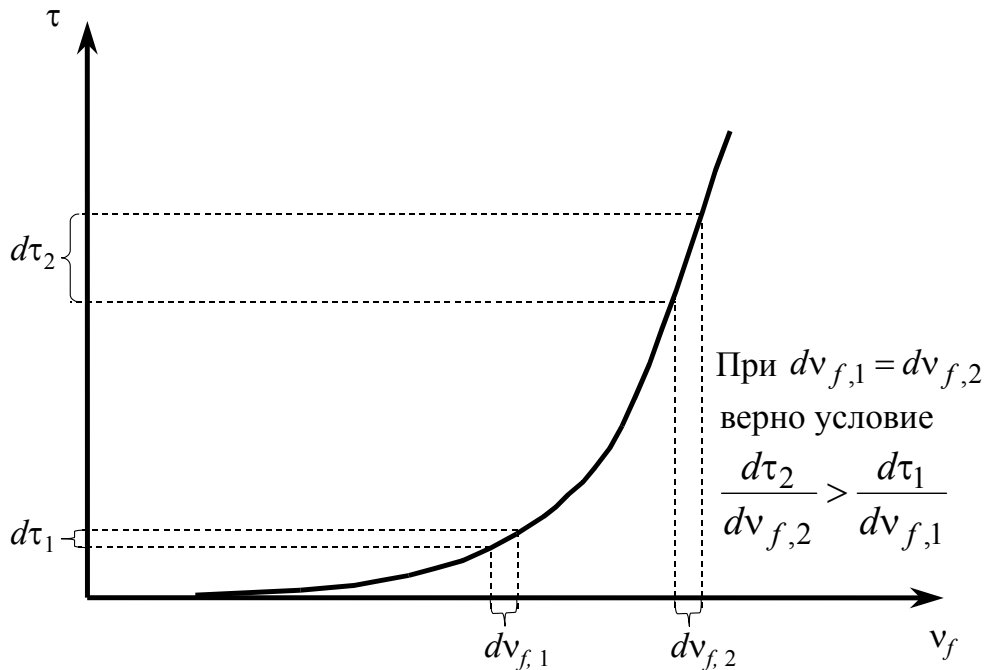


Рис. 2.19. Зависимость предельного напряжения сдвига от объемной степени наполнения

Отсюда очевидно, что математическая модель изменения предельного напряжения от степени наполнения серных мастик имеет вид функции (2.21). Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  приведены в табл. 2.8.



Таблица 2.8

## Значения эмпирических коэффициентов

Наполнитель	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Коэффициенты	
		<i>a</i>	<i>b</i>
Барит	250	5,05	10,22
Ферроборовый шлак	65	0,015	14,61
	150	0,588	10,41
Оксид свинца	300	4,65	12,38

Из табл. 2.8 видно, что значение коэффициента *a* для серных мастик изменяется в широком диапазоне. Это можно объяснить следующим образом. В процессе изготовления мастик между химически активными наполнителями и расплавом серы протекают реакции с выделением газообразных продуктов, которые частично поризуют смесь. Как известно, системы, содержащие газообразную дисперсную фазу, обладают большей подвижностью, чем системы, содержащие твердые частицы [166]. Мастики на ферроборовом шлаке вследствие большей подвижности обладают более высокой газодерживающей способностью\*. Поэтому значения коэффициента *a* для мастик на ферроборовом шлаке характеризуют предельное напряжение сдвига поризованного серного вяжущего. В процессе изготовления и укладки мастик на других наполнителях вследствие меньшей их подвижности газообразные продукты реакции удаляются более интенсивно, чем из мастик на ферроборовом шлаке; поэтому значения коэффициентов *a* для указанных мастик имеют большие значения (среднее значение  $a=3,32$  Па).

С увеличением удельной поверхности дисперсной фазы значение коэффициента *b*, характеризующего влияние вида и геометрических размеров наполнителя, возрастает. Однако указанная зависимость для мастик на ферроборовом шлаке не соблюдается. Это можно объяснить более интенсивным разрушением поризованной структуры мастики при введении грубодисперсного наполнителя.

Анализ данных, представленных на рис. 2.18, показывает также, что на зависимостях «предельное напряжение сдвига – объемная степень наполнения» можно выделить две параметрические точки. Эти точки соответствуют некоторым предельным концентрациям наполнителя, при которых происходят изменения структуры серной мастики. При малых концентрациях наполнителя серная мастика является механической смесью, в кото-

\* В частности, для повышения газодерживающей способности увеличивают текучесть ячеистобетонных смесей [47].

рой влияние поверхностных явлений невелико. Реологические свойства таких смесей описываются уравнением Эйнштейна:

$$\tau = \tau_0 (1 + \alpha \cdot v_f),$$

где  $\alpha$  – коэффициент, учитывающий форму частиц наполнителя;  $v_f$  – объемная степень наполнения;  $\tau_0$  – предельное напряжение сдвига серного вяжущего.

Объемная доля наполнителя, при которой наблюдается отклонение от теоретических значений  $\tau$ , рассчитанных по уравнению Эйнштейна, является координатой первой параметрической точки  $v'_f$ .

Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к сближению частиц и интенсификации их взаимодействия между собой. При достижении определенной степени наполнения (вторая параметрическая точка  $v''_f$ ) наблюдается резкое повышение структурной прочности серной мастики, что можно объяснить образованием структуры с более однородным распределением фаз, на разрушение которой требуется подвести большее количество энергии.

Значения параметрических точек серных мастик, изготовленных на различных наполнителях, приведены в табл. 2.9.

Т а б л и ц а 2 . 9

Значения параметрических точек

Наполнитель	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Значения параметрических точек	
		$v'_f$	$v''_f$
Барит	250	0,21	0,30
Ферроборовый шлак	65	0,25	0,55
	150	0,22	0,45
Оксид свинца	300	0,20	0,30

Как видно из табл. 2.9, увеличение удельной поверхности наполнителя приводит к закономерному смещению координат параметрических точек в область меньших степеней наполнения.

Зависимости предельного напряжения сдвига радиационно-защитных мастик от соотношения  $h/d_f$  приведены на рис. 2.20.

Сравнение теоретической зависимости (см. рис. 2.17) с экспериментальными данными (см. рис. 2.20) указывает на идентичный характер изменения реологических свойств мастик в зависимости от соотношения  $h/d_f$ .

Вид функции (2.22) несколько отличается от уравнения (2.18), что объясняется различием откликов функций: уравнение (2.18) определяет зависимость энергии  $E_\Sigma$ , а функция (2.22) – предельного напряжения сдвига. Кроме того, зависимость (2.18) не учитывает эффекты, возникающие на

границе раздела фаз «расплав серы – наполнитель», которые оказывают значительное влияние на реологические свойства мастик, особенно при высоких степенях наполнения.

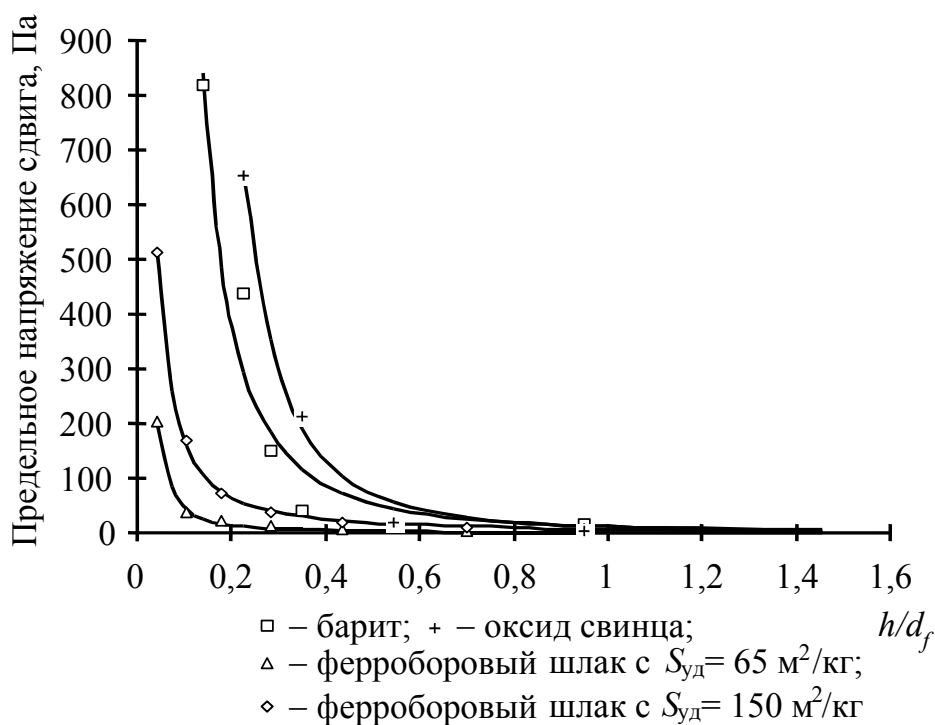


Рис. 2.20. Зависимость предельного напряжения сдвига радиационно-защитных мастик на различных наполнителях от соотношения  $h/d_f$

Математическая обработка экспериментальных данных показывает, что аппроксимирующая функция имеет вид:

$$\tau = a \cdot \left( \frac{h}{d_f} \right)^{-b}, \quad (2.22)$$

где  $a, b$  – эмпирические коэффициенты.

Значения эмпирических коэффициентов (2.22) приведены в табл. 2.10.

Т а б л и ц а 2 . 1 0

Значения эмпирических коэффициентов

Наполнитель	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{кг}$	Эмпирические коэффициенты	
		$a$	$b$
Барит	250	12,19	2,15
Ферроборовый шлак	65	0,79	1,77
	150	7,22	1,37
Оксид свинца	300	9,92	2,83

Одним из эффективных технологических приемов, позволяющих целенаправленно изменять реологические свойства серных материалов, а также

физико-механические свойства затвердевших композитов, является введение различных модифицирующих и дисперсно-армирующих добавок [163].

В ходе исследований влияние добавок оценивали по величине пластифицирующего эффекта  $P_\tau$ , расчет которого производили по формуле

$$P_\tau = \frac{\tau_n - \tau_m}{\tau_n}, \quad (2.23)$$

где  $\tau_n$ ,  $\tau_m$  – предельное напряжение сдвига немодифицированной и модифицированной мастики, соответственно.

Результаты исследований влияния некоторых модифицирующих и дисперсно-армирующих добавок на реологические свойства серных мастик на различных наполнителях представлены в табл. 2.11 и 2.12.

Т а б л и ц а 2 . 1 1

Пластифицирующий эффект  $P_\tau$ , %

Наполнитель	Степень наполнения	Концентрация добавки, % от массы серы				
		0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
Стеариновая кислота						
Барит	$v_f=0,40$	0,8	2,9	9,4	21,9	36,7
Парафин						
Барит	$v_f=0,40$	72,4	80,2	82,8	83,9	85,1
Ферроборový шлак	$v_f=0,55$	-73,6	-86,4	-86,4	-86,4	-
Оксид свинца	$v_f=0,35$	-0,3	-1,7	-3,1	-4,2	-
Керосин						
Барит	$v_f=0,40$	44,1	53,8	57,6	62,2	73,6
Ферроборový шлак	$v_f=0,55$	-4,5	-19,5	-86,4	39,1	-
Канифоль						
Барит	$v_f=0,40$	65,82	73,61	75,43	80,01	82,44
Оксид свинца	$v_f=0,35$	-16,1	-27,3	-41,8	-55,4	-58,5
Нафталин						
Барит	$v_f=0,40$	55,0	59,1	62,0	65,8	60,3
Скипидар						
Барит	$v_f=0,40$	52,3	57,6	59,9	65,8	80,8
Лак КО-922						
Оксид свинца	$v_f=0,35$	-7,4	-12,2	-24,1	-23,7	-21,3

Анализ табл. 2.11 показывает, что добавление модифицирующих добавок в мастики на барите приводит к снижению предельного напряжения сдвига. Причем величина пластифицирующего эффекта увеличивается с повышением концентрации добавок. Наибольший пластифицирующий эффект наблюдается при введении парафина, а наименьший эффект – при добавлении стеариновой кислоты.

Модифицирование в небольших количествах (до 1...2 % от массы серы) парафином и керосином мастик на ферроборовом шлаке приводит к повышению структурной прочности, а при дальнейшем увеличении концентрации добавок наблюдается стабилизация (парафин) или снижение (керосин) предельного напряжения сдвига мастик.

Введение модифицирующих добавок в мастики на оксиде свинца способствует снижению их подвижности.

Введение дисперсно-упрочняющих добавок также приводит к изменению подвижности мастик. Добавление сажи способствует снижению предельного напряжения сдвига, а введение волокон – закономерному повышению структурной прочности мастик. Причем изменение подвижности наблюдается во всем диапазоне изменения концентрации добавок (табл. 2.12, рис. 2.21 и 2.22).

Т а б л и ц а 2 . 1 2  
Пластифицирующий эффект  $P_c$ , %

Наполнитель	$v_f$	Концентрация добавки, % от массы серы				
		0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
Асбестовое волокно						
Барит	$v_f=0,40$	-6,3	-12,1	-38,8	-172,1	-655,9
Ферроборовый шлак	$v_f=0,55$	-19,5	-31,4	-87,6	-155,4	-267,7
Сажа*						
Барит	$v_f=0,40$	47,44	56,3	64,5	73,2	67,5
Углеродная нить						
		$\mu$ , %	Длина волокна, мм			
			5	10	15	20
Барит	$v_f=0,40$	1,0	-114,2	-163,6	-181,4	-200,0
		2,0	-205,0	-298,6	-354,3	-442,8
Ферроборовый шлак	$v_f=0,55$	1,0	-54,1	-67,3	-79,2	-87,57
		2,0	-138,9	-174,9	-193,9	-229,2

Примечание. \* – сажа вводится в состав радиационно-защитных материалов для повышения их защитных свойств к действию нейтронного излучения;  $v_f$  – объемная степень наполнения;  $\mu$  – коэффициент армирования, % от массы серы.

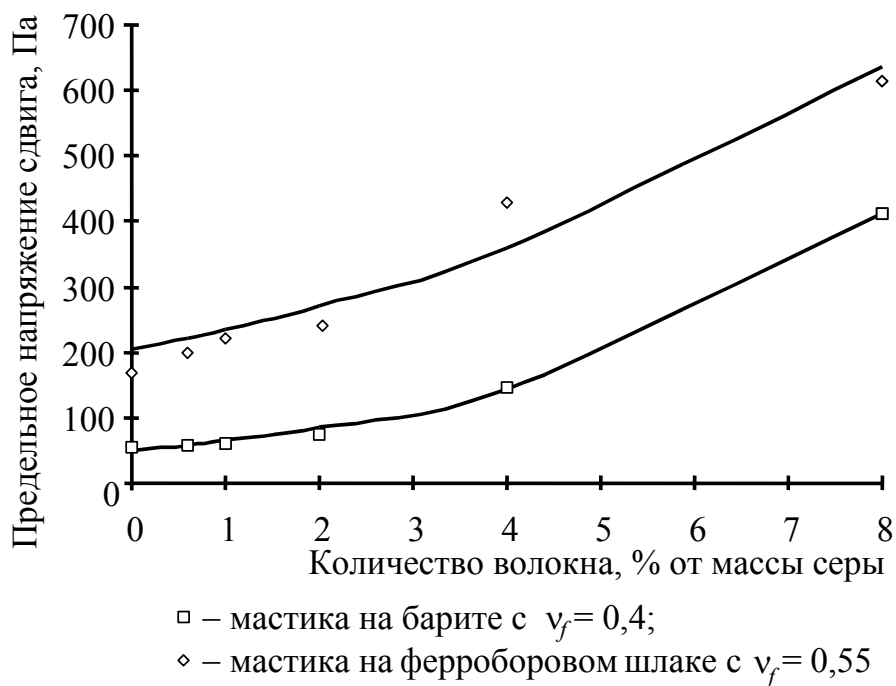


Рис. 2.21. Зависимость предельного напряжения сдвига радиационно-защитных серных мастик от количества асбестового волокна

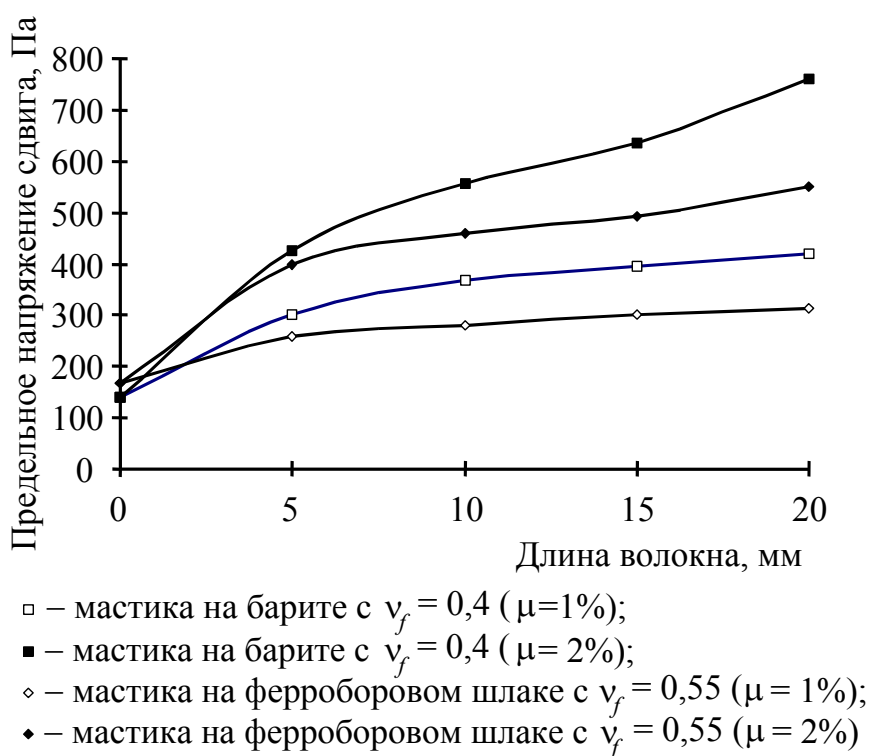


Рис. 2.22. Зависимость предельного напряжения сдвига серных мастик на различных наполнителях от количества и длины углеродной нити ( $\mu$  — коэффициент армирования, % от массы серы)

Из рис. 2.21 видно, что на графиках зависимости предельного напряжения сдвига серных мастик от количества волокна можно также определить параметрическую точку, характеризующую структурные изменения в материале при армировании. Такой характер изменения подвижности дисперсно-армированного материала можно объяснить следующим образом. При малом количестве волокон их распределение в объеме смеси неоднородно, что приводит к образованию локальных армированных участков материала, которые вызывают постепенное (пропорционально количеству волокон) снижение подвижности мастик. При дальнейшем увеличении количества волокон образуются новые локальные участки, а также происходит постепенное их объединение в пространственную сетку, наличие которой приводит к более интенсивному росту предельного напряжения сдвига мастик.

Для оценки количества волокон (коэффициента армирования), при введении которых формируется пространственная сетка, предположим, что они в хаотично армированном материале располагаются в сферах, диаметр которых пропорционален длине волокна (рис. 2.23).

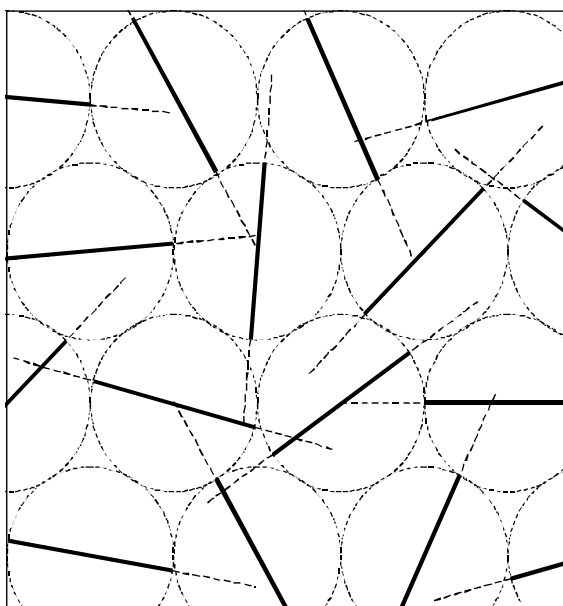


Рис. 2.23. Модель структуры хаотично армированного материала

Образование пространственной сетки возможно при контакте волокон, вероятность которого возрастает с увеличением их длины. В предлагаемой модели дисперсно-армированного материала длина волокна равна:

$$l_w = n_l d_{sf}, \quad (2.24)$$

где  $d_{sf}$  – диаметр сферы;  $n_l$  – коэффициент ( $n_l \geq 1$ ).

Объемная концентрация волокон (объемный коэффициент армирования) равна:

$$\mu_o = N_w \frac{\pi}{4} d_w^2 l_w = \frac{3}{2} \eta n_l^3 \left( \frac{d_w}{l_w} \right)^2, \quad (2.25)$$

где  $N_w$  – количество волокон ( $N_w = N_{sf} = 6\eta V_o \pi^{-1} d_{sf}^{-3}$ );  $\eta$  – максимальная плотность упаковки сфер;  $V_o$  – объем модели.

Очевидно, что при  $n_l = 1$  контакт между волокнами, а следовательно, и формирование пространственной сетки маловероятны. Возникновение контакта между центрами соседних волокон возможно при  $l_w = 2d_{sf}^*$ . При указанной длине волокна образуется достаточно плотная пространственная сетка.

По формуле (2.25) при  $l_w/d_w \sim 20$  коэффициент армирования  $\mu_o$  для асбестовых волокон равен 2,2%. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 2.21, абсцисса параметрической точки равна 4%, что в пересчете на объемный коэффициент армирования составляет  $\sim 1,6 \dots 2,1\%$ . Сопоставление расчетных и экспериментальных данных указывает на их хорошее совпадение.

Необходимо отметить, что полученная оценка  $\mu_o$  хорошо совпадает с экспериментальными данными, представленными в работе [167], при армировании мелкозернистого бетона асбестовыми волокнами.

Таким образом, наличие параметрической точки на графиках зависимости предельного напряжения сдвига от коэффициента армирования свидетельствует о структурных преобразованиях, сопровождающихся формированием пространственной волокнистой сетки.

Кроме того, анализ экспериментальных данных показывает, что с увеличением количества волокон наблюдается более интенсивное влияние их длины на реологические свойства мастик. Математическая обработка экспериментальных данных (см. рис. 2.22, табл. 2.12) показывает, что зависимость предельного напряжения сдвига серных мастик от длины волокна описывается функцией вида:

$$\tau = a \cdot (1 - e^{-bl_w}), \quad (2.26)$$

где  $a, b$  – эмпирические коэффициенты;  $l_w$  – длина волокна.

Анализ функции (2.26) показывает, что коэффициент  $a$  характеризует максимальное предельное напряжение сдвига при  $l_w \rightarrow \infty$ , а коэффициент  $b$  – интенсивность влияния длины волокна.

Значения эмпирических коэффициентов приведены в табл. 2.13.

---

\* Справедливость такого предположения подтверждается в работе [167], в которой представлен детальный литературный анализ широко известных работ в области дисперсного армирования материалов.



Таблица 2.13

## Значения эмпирических коэффициентов

Наполнитель	Степень наполнения	$\mu$ , %	Эмпирические коэффициенты	
			$a$	$b$
Барит	$v_f=0,4$	1,0	411,15	0,251
		2,0	764,28	0,144
Ферроборový шлак	$v_f=0,55$	1,0	302,6	0,363
		2,0	521,23	0,268

Примечание.  $\mu$  – коэффициент армирования, % от массы серы.

Из табл. 2.13 видно, что с увеличением коэффициента армирования максимальное предельное напряжение сдвига мастик закономерно возрастает. Кроме того, с увеличением количества волокон значения коэффициента  $b$  уменьшаются, то есть наблюдается повышение предельного напряжения сдвига мастик, что объясняется более значительными затратами энергии, необходимой для перемещения и переориентации длинномерных углеродных волокон в структуре мастик.

Как известно, существенное изменение свойств композиционных материалов достигается при использовании комплексных модификаторов. Были проведены исследования, направленные на разработку комплексных модификаторов для радиационно-защитных серных мастик. Для этого был спланирован и реализован симплекс-решетчатый план Шеффе. Расчет коэффициентов уравнения регрессии и статистический анализ проводили на ЭВМ с помощью программного комплекса «Градиент». Составы комплексных добавок и интервалы варьирования индивидуальных компонентов приведены в табл. 2.14 и 2.15.

Таблица 2.14

## Составы комплексных добавок

Наполнитель	Номер состава	Содержание компонента, % от массы серы		
		парафин	сажа	керосин
Барит	1	0,2	1	0,5
	2	0,5	0,7	0,5
	3	0,8	1	0,5
	4	0,5	1,3	0,5
	5	0,5	1	0,2
	6	0,5	1	0,8
	7	0,5	1	0,5

Таблица 2.15

## Составы комплексных добавок

Наполнитель	Номер состава	Интервалы варьирования, % от массы серы			
		парафин	стеариновая кислота	керосин	барит*
Радиационно-защитные мастики					
		парафин	асбестовое волокно	керосин	
Ферроборový шлак	1	0...0,5	0...1	0...0,5	

Примечание. \* – барит использован в качестве дисперсно-упрочняющей добавки по результатам термодинамических расчетов (см. табл. 2.1).

После обработки экспериментальных данных получена математическая модель влияния состава комплексного модификатора на предельное напряжение сдвига серной мастики на ферроборovém шлаке:

$$\tau = 176,67x_1 + 210,0x_2 + 312,33x_3 - 280,4x_1x_2 - 248,13x_1x_3 - 551,73x_2x_3,$$

где  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  – содержание керосина, асбестового волокна и парафина, соответственно.

Графическая интерпретация полученной математической модели показана на рис. 2.24.

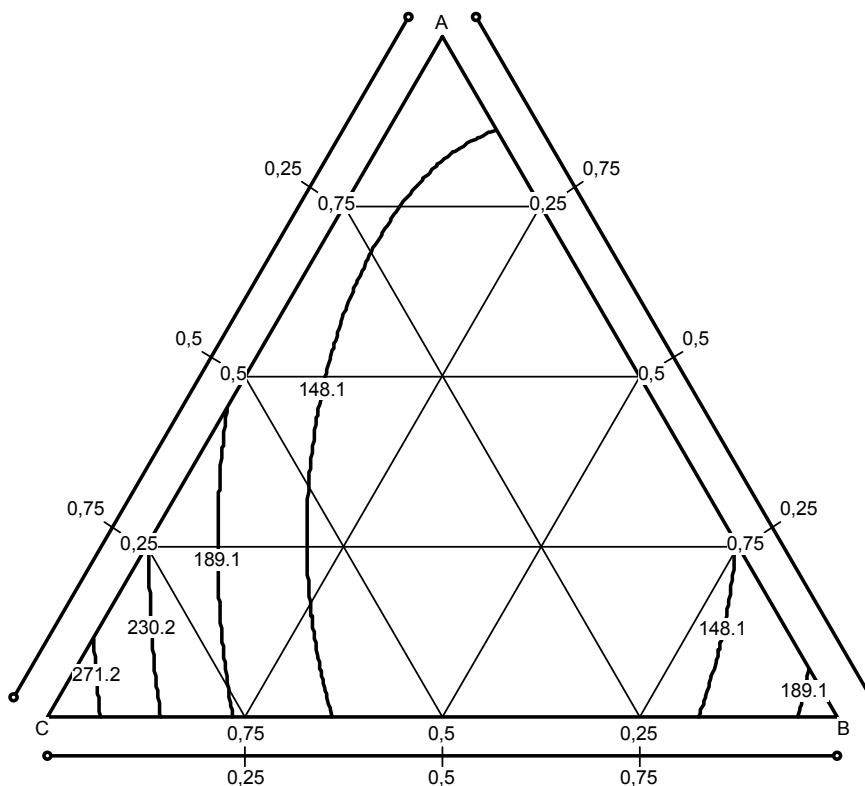


Рис. 2.24. Графическая интерпретация влияния состава комплексного модификатора. Базовый состав: А – мастика на ферроборovém шлаке ( $v_f=0,55$ ), модифицированная 0,5 % керосина; В – то же, 1 % асбестового волокна; С – то же, 0,5 % парафина

Влияние составов комплексных модификаторов на реологические свойства серных мастик на барите представлено на рис. 2.25.

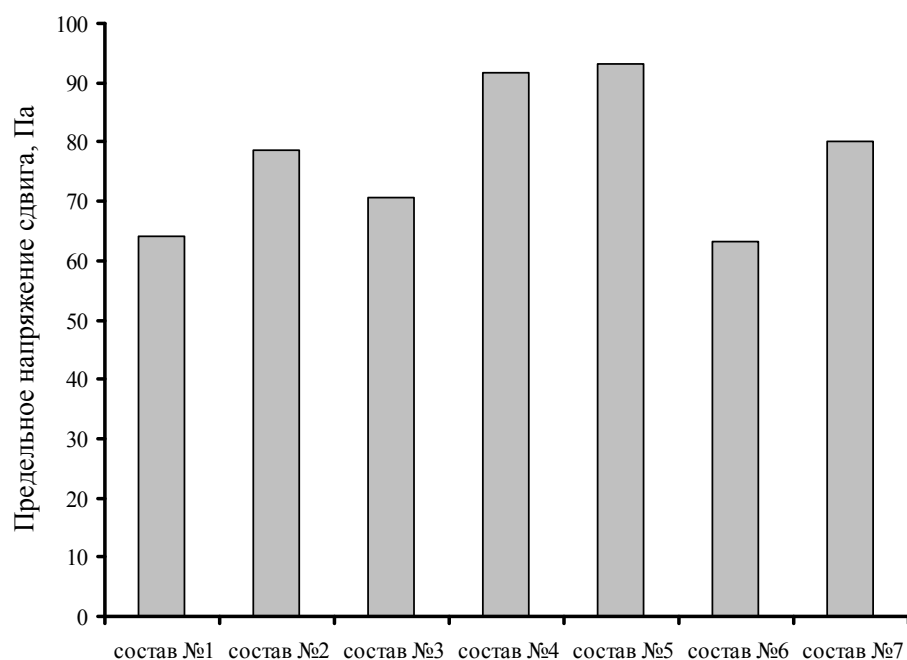


Рис. 2.25. Влияние составов комплексных модификаторов на подвижность радиационно-защитных мастик на барите

Анализ экспериментальных данных (см. рис. 2.25) показывает, что увеличение в составе комплексного модификатора концентрации керосина приводит к снижению предельного напряжения сдвига, а повышение количества сажи – к увеличению предельного напряжения сдвига  $\tau$  мастик на барите. Влияние концентрации парафина имеет экстремальный характер. Минимум подвижности мастик наблюдается при концентрации парафина 0,5 % от массы серы.

Оптимальные составы комплексных модификаторов, введение которых позволяет получить высокоподвижные радиационно-защитные мастики, представлены в табл. 2.16.

Т а б л и ц а 2 . 1 6

Оптимальные составы комплексных модификаторов  
для радиационно-защитных серных мастик

Состав	Наполнитель	Концентрация компонентов, % от массы серы			
		парафин	асбестовое волокно	керосин	сажа
№1	Ферроборо- вый шлак	0,12	0,46	0,15	–
№2	Барит	0,2	–	0,5	1,0
№3		0,5	–	0,8	1,0

Таким образом, анализ результатов проведенных исследований показывает, что на реологические свойства серных мастик значительное влияние оказывают процессы, протекающие на границе раздела фаз «сера – наполнитель», интенсивность которых можно регулировать видом, количеством и дисперсностью наполнителя, а также видом и концентрацией модифицирующих добавок.

## 2.4. Средняя плотность и пористость серных мастик

Как известно, стойкость строительных материалов в агрессивных средах определяется качеством их структуры, 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. В общем случае порообразование значительно снижает физико-механические и эксплуатационные свойства материала. Поэтому определение рецептурных факторов, оказывающих решающее влияние на пористость строительных материалов, в том числе и материалов на основе серы, является важной научной и технической задачей.

Определение пористости серных материалов в силу специфических свойств вяжущего представляет собой трудную задачу. Многие методы, используемые для определения пористости строительных материалов, нельзя применять для серных материалов. Например, известен расчетно-экспериментальный метод определения общей пористости строительных материалов [168], заключающийся в определении истинной плотности материалов  $\rho_{и}$ , их средней плотности  $\rho_{ср}$  и в последующем расчете пористости  $\Pi$  по формуле

$$\Pi = \left( 1 - \frac{\rho_{ср}}{\rho_{и}} \right) \cdot 100\% . \quad (2.27)$$

По этому методу среднюю и истинную плотность находят по любой методике, описанной в нормативной литературе [168...170].

В применении к серным материалам недостатки такого метода определения истинной плотности следующие: сера относится к гидрофобным веществам, не смачивается водой, и порошок серы всплывает на поверхность жидкости, что приводит к большим погрешностям при определении объема образца с помощью пикнометра или прибора Ле-Шателье. Кроме того, сера частично растворима во многих органических растворителях, что также ограничивает их применение для определения истинной плотности серных композитов.

Разработан способ определения общей пористости серобетонов, заключающийся в определении истинной и средней плотности образца серобетона [171]. Недостатком этого метода является то, что он применим только для определения пористости серных композиционных материалов, изготовленных на наполнителях, стойких при температурах выше 400...450°С. Определение пористости серных композиционных материалов на основе термически нестойких наполнителей (органические компоненты, сажа и т.д.) с помощью указанного метода приводит, вследствие термической деструкции наполнителя, к значительной погрешности в определении истинной плотности, а следовательно, и пористости серного композиционного материала.

Авторами данной работы был разработан и опробован метод определения пористости серных композитов, изготовленных с использованием различных наполнителей, в том числе и термически нестойких.

Сущность метода состоит в следующем. По любой методике, описанной в нормативной литературе, находят среднюю плотность  $\rho_{\text{ср}}$  испытываемого образца. Затем этот образец и навеску наполнителя помещают в разные тигли или термостойкие чашки и прокалывают в муфельной печи при температуре 400...450 °С. Сера сгорает с образованием газообразного диоксида серы, а наполнитель претерпевает термическую деструкцию, сопровождающуюся потерей массы. После сгорания серного связующего находят массы остатков испытываемого образца  $m_{\text{ост}}$  и навески наполнителя  $m_{\text{н}}$ . Массы серы и наполнителя определяют по формулам (2.28) и (2.29). Зная истинные плотности наполнителя  $\rho_f$  и серы  $\rho_s$ , производят расчет общей пористости серного композиционного материала по формуле (2.27):

$$m_f = \frac{m_{\text{ост}}}{1 - \frac{m_{\text{н}} - m}{m_{\text{н}}}}; \quad (2.28)$$

$$m_s = m_{\text{обр}} - m_f, \quad (2.29)$$

где  $m_f$  – масса наполнителя;  $m_s$  – масса серы;  $m_{\text{ост}}$  – масса остатка испытываемого образца;  $m_{\text{н}}$  – масса навески наполнителя, применяемого для изготовления серного композиционного материала;  $m$  – масса остатка навески наполнителя;  $m_{\text{обр}}$  – масса испытываемого образца.

**Пример.** Изготовлен образец серной мастики на основе барита. После проведения исследований были получены следующие экспериментальные данные:

- 1) масса испытываемого образца  $m_{\text{обр}} = 15,58$  г;
- 2) объем испытываемого образца  $v_{\text{обр}} = 8,2$  см<sup>3</sup>;
- 3) масса навески наполнителя  $m_{\text{н}} = 10$  г;

- 4) масса остатка испытываемого образца после прокаливания  $m_{\text{ост}}=5,58$  г;  
 5) масса остатка после прокаливания навески наполнителя  $m=7,6$  г.

*Расчет*

Средняя плотность серной мастики

$$\rho_{\text{ср}} = \frac{m_{\text{обр}}}{V_{\text{обр}}} = \frac{15,58}{8,2} = 1,9 \text{ г/см}^3.$$

Массы серы и наполнителя, рассчитанные по формулам (2.28) и (2.29):

$$m_f = \frac{m_{\text{ост}}}{1 - \frac{m_{\text{н}} - m}{m_{\text{н}}}} = \frac{5,58}{1 - \frac{10 - 7,6}{10}} = 7,34 \text{ г};$$

$$m_s = m_{\text{обр}} - m_f = 15,58 - 7,34 = 8,24 \text{ г}.$$

Объем, занимаемый наполнителем:

$$V_{\text{н}} = \frac{m_{\text{н}}}{\rho_f} = \frac{7,34}{2,0} = 3,67 \text{ см}^3,$$

где  $\rho_f$  – истинная плотность барита ( $\rho_{\text{н}}=2000 \text{ кг/м}^3$ ).

Объем, занимаемый серой:

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_s} = \frac{8,24}{2,07} = 3,98 \text{ см}^3,$$

где  $\rho_s$  – истинная плотность серы ( $\rho_s=2070 \text{ кг/м}^3$ ).

Истинная плотность образца

$$\rho_{\text{и}} = \frac{m_{\text{обр}}}{V_{\text{н}} + V_s} = \frac{15,58}{3,67 + 3,98} = 2,04 \text{ г/см}^3.$$

Общая пористость серной мастики

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{ср}}}{\rho_{\text{и}}}\right) \cdot 100 \% = \left(1 - \frac{1,9}{2,04}\right) \cdot 100 \% = 6,86 \%.$$

Определение пористости по этому методу легко выполнимо, дает хорошую сходимость, не требует дефицитных материалов, специальной аппаратуры и использования токсичных веществ, например, ртути.

Введение наполнителя приводит к повышению средней плотности и уменьшению пористости серных мастик (рис. 2.26 и 2.27). Причем зависимость пористости мастик от степени наполнения имеет экстремальный характер. Кроме того, наблюдается смещение экстремума в область меньших степеней наполнения при увеличении удельной поверхности наполнителя.

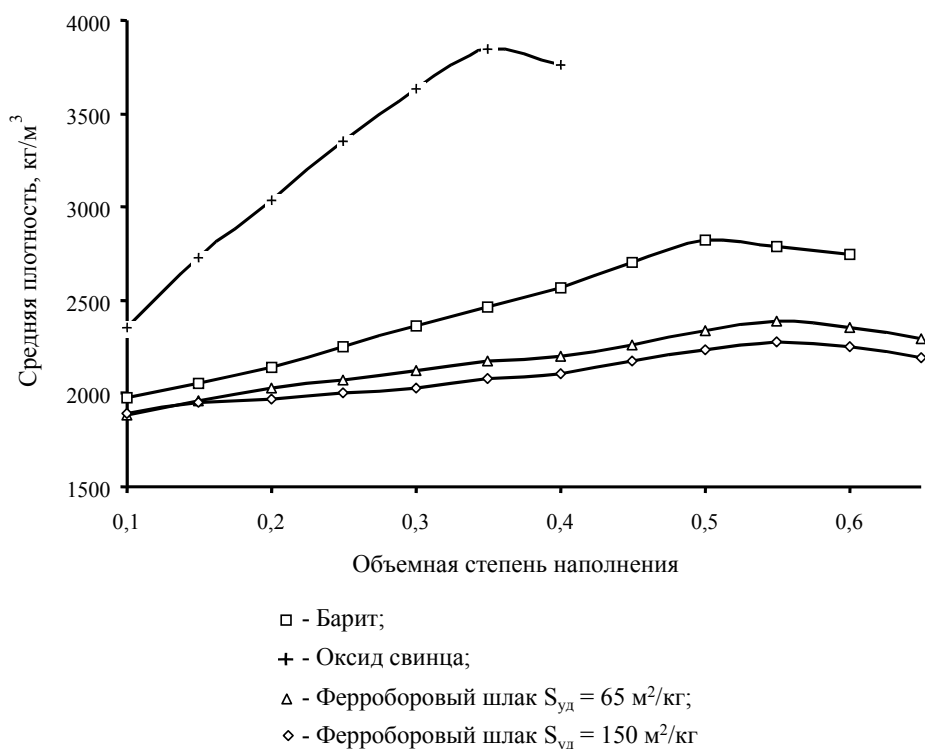


Рис. 2.26. Зависимость средней плотности радиационно-защитных серных мастик от степени наполнения

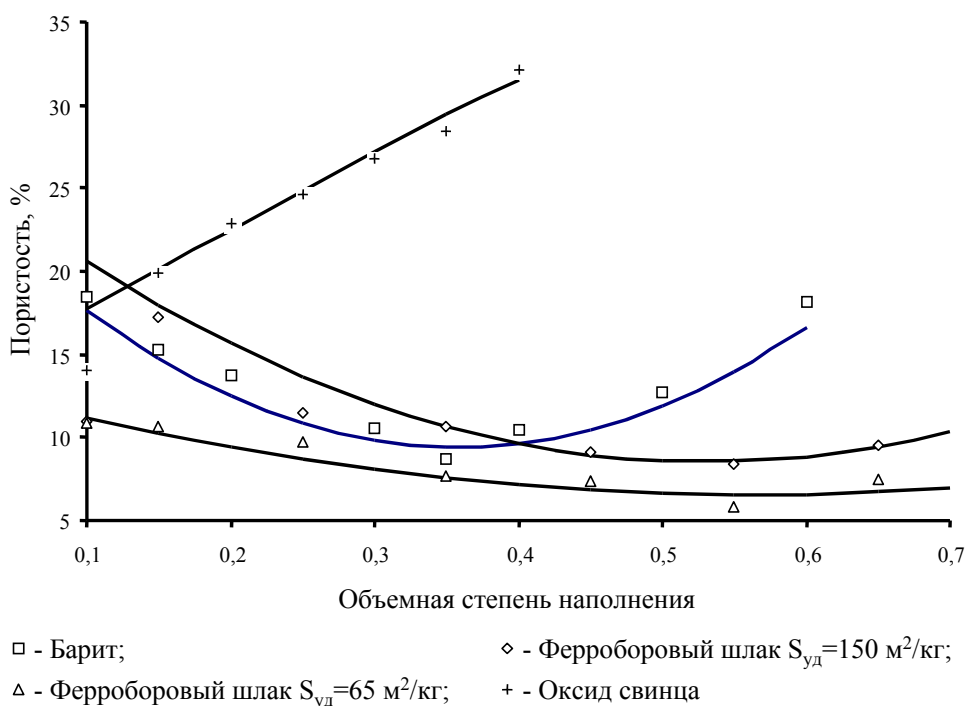


Рис. 2.27. Зависимость пористости радиационно-защитных серных мастик от степени наполнения

Экстремальное изменение пористости мастик от степени наполнения можно объяснить следующим образом. При определенном содержании наполнителя пористость серного композита  $\Pi$  можно представить как

$$\Pi = A_p - B_y,$$

где  $A_p$  – пористость мастики при протекании порообразующих процессов (переход серы из жидкого состояния в твердое; образование агрегатов, состоящих из несмоченных вязущим веществом частиц наполнителя; образование в процессе химической реакции газообразного диоксида серы);  $B_y$  – пористость мастик при протекании процессов, приводящих к снижению пористости (уменьшение концентрации серы, образование соединений на границе раздела фаз).

Абсолютные значения  $A_p$  и  $B_y$  возрастают с увеличением степени наполнения, но имеют противоположные знаки. Очевидно, что при одновременном протекании процессов уплотнения и разуплотнения материала существует такое оптимальное содержание наполнителя  $v_{f,opt}$ , при котором пористость минимальна. Величина  $v_{f,opt}$  находится из условия равенства скоростей процессов уплотнения и разуплотнения материала:

$$\frac{\partial A_p(v_f)}{\partial v_f} = \frac{\partial B_y(v_f)}{\partial v_f}, \quad (2.30)$$

что соответствует условию

$$\frac{\partial \Pi(v_f)}{\partial v_f} = 0. \quad (2.31)$$

При отклонении содержания наполнителя от  $v_{f,opt}$  пористость мастики возрастает. Разложим величины  $A_p(v_f)$  и  $B_y(v_f)$  в области оптимального наполнения в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} A_p &= A_p(v_{f,opt}) + \left[ \frac{\partial A_p(v_{f,opt})}{\partial v_f} \Delta v_f \right] + \left[ \frac{\partial^2 A_p(v_{f,opt})}{2\partial^2 v_f} \Delta v_f^2 \right] + \dots, \\ B_y &= B_y(v_{f,opt}) + \left[ \frac{\partial B_y(v_{f,opt})}{\partial v_f} \Delta v_f \right] + \left[ \frac{\partial^2 B_y(v_{f,opt})}{2\partial^2 v_f} \Delta v_f^2 \right] + \dots \end{aligned} \quad (2.32)$$

Суммировав данные выражения с учетом их знаков, получим:

$$\Pi = \Pi(v_{f,opt}) + a \cdot \Delta v_f^2, \quad (2.33)$$



где  $\Pi(v_{f,\text{opt}}) = A_p(v_{f,\text{opt}}) - B_y(v_{f,\text{opt}})$ ;  $a = \frac{\partial^2 A_p(v_{f,\text{opt}})}{2\partial^2 v_f} - \frac{\partial^2 B_y(v_{f,\text{opt}})}{2\partial^2 v_f}$ .

Согласно условию (2.31), линейный член  $\left(\frac{\partial A_p(v_{f,\text{opt}})}{\partial v_f} - \frac{\partial B_y(v_{f,\text{opt}})}{\partial v_f}\right) \cdot \Delta v_f$  в выражении (2.33) отсутствует. Из (2.33)

следует, что при любом отклонении  $\Delta v_f$  от оптимальной степени наполнения  $v_{f,\text{opt}}$  пористость серной мастики параболически возрастает.

При малых степенях наполнения  $v_f < v_{f,\text{opt}}$  основным порообразующим процессом является процесс кристаллизации серы. Постепенное увеличение концентрации наполнителя приводит к снижению пористости (нисходящая ветвь  $\Pi = f(v_f)$  на рис. 2.27). Минимум пористости наблюдается при объемной доле наполнителя, равной  $v_{f,\text{opt}}$ . При дальнейшем увеличении степени наполнения  $v_f > v_{f,\text{opt}}$  преобладающими порообразующими процессами являются процессы агрегирования частиц наполнителя и поризация материала газообразным диоксидом серы. Протекание этих процессов приводит к увеличению пористости мастик (восходящая ветвь  $\Pi = f(v_f)$  на рис. 2.27).

Однако математическая обработка экспериментальных данных (см. рис. 2.27) показывает, что зависимость пористости серных мастик от степени наполнения описывается не только параболической функцией

$$\Pi = a + bv_f + cv_f^2, \quad (2.34)$$

но и функцией вида:

$$\Pi = \frac{a + bv_f}{1 + cv_f + dv_f^2}, \quad (2.35)$$

где  $a, b, c, d$  – эмпирические коэффициенты. Значения этих коэффициентов приведены в табл. 2.17.

Т а б л и ц а 2 . 1 7

Значения эмпирических коэффициентов

Наполнитель	Эмпирические коэффициенты				
	$a$	$b$	$c$	$d$	
Барит, $S_{\text{уд}}=250 \text{ м}^2/\text{кг}$	25,26	-88,63	123,76	-	
Оксид свинца, $S_{\text{уд}}=300 \text{ м}^2/\text{кг}$	13,37	30,69	-0,84	0,93	
Ферробо- ровый шлак	$S_{\text{уд}}=65 \text{ м}^2/\text{кг}$	13,45	-24,54	21,80	-
	$S_{\text{уд}}=150 \text{ м}^2/\text{кг}$	26,84	-69,00	65,00	-

Различия в видах математических зависимостей (2.34) и (2.35) можно объяснить более интенсивным протеканием процесса порообразования в мастиках, изготовленных на оксиде свинца, что зависит от интенсивности физико-химического взаимодействия (количества продуктов реакции, поверхностных явлений) на границе раздела фаз.

Необходимо отметить, что также интенсивно процесс порообразования протекает при взаимодействии серы с ферроборовым шлаком. Об этом свидетельствуют данные реологических исследований подразд. 2.2). Однако это не подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 2.27, что, вероятно, можно объяснить разрушением поровой структуры указанных мастик в процессе приготовления и уплотнения.

Введение добавок, повышающих подвижность мастик, как правило, способствует незначительному (до 5 %) повышению их средней плотности. Обработка поверхности оксида свинца различными модификаторами, образующими на его поверхности защитные пленки, препятствующие химическому взаимодействию с серой, не приводит к значительному повышению средней плотности мастик на указанном наполнителе (рис. 2.28).

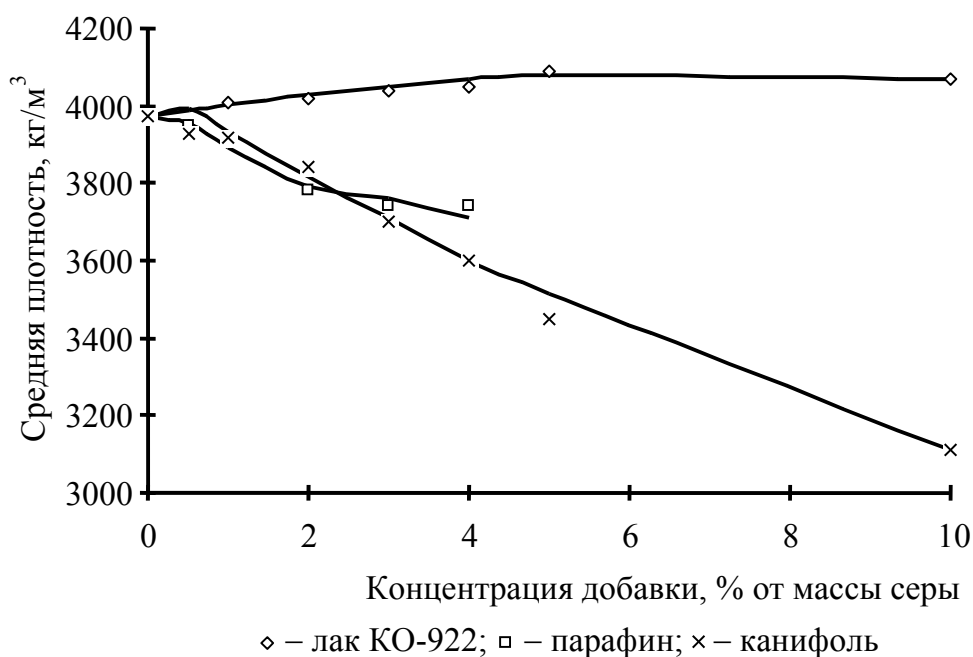


Рис. 2.28. Влияние добавок на среднюю плотность мастик на оксиде свинца

Математическая модель влияния состава комплексного модификатора\* на среднюю плотность серной мастики на ферроборовом шлаке специального назначения имеет вид:

$$\rho_{\text{ср}} = 2270x_1 + 2280x_2 + 2270x_3 - 50x_1x_3,$$

где  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  — содержание керосина, асбестового волокна и парафина, соответственно.

\* Состав комплексного модификатора приведен в табл. 2.16.

Графические интерпретации полученных математических моделей представлены на рис. 2.29.

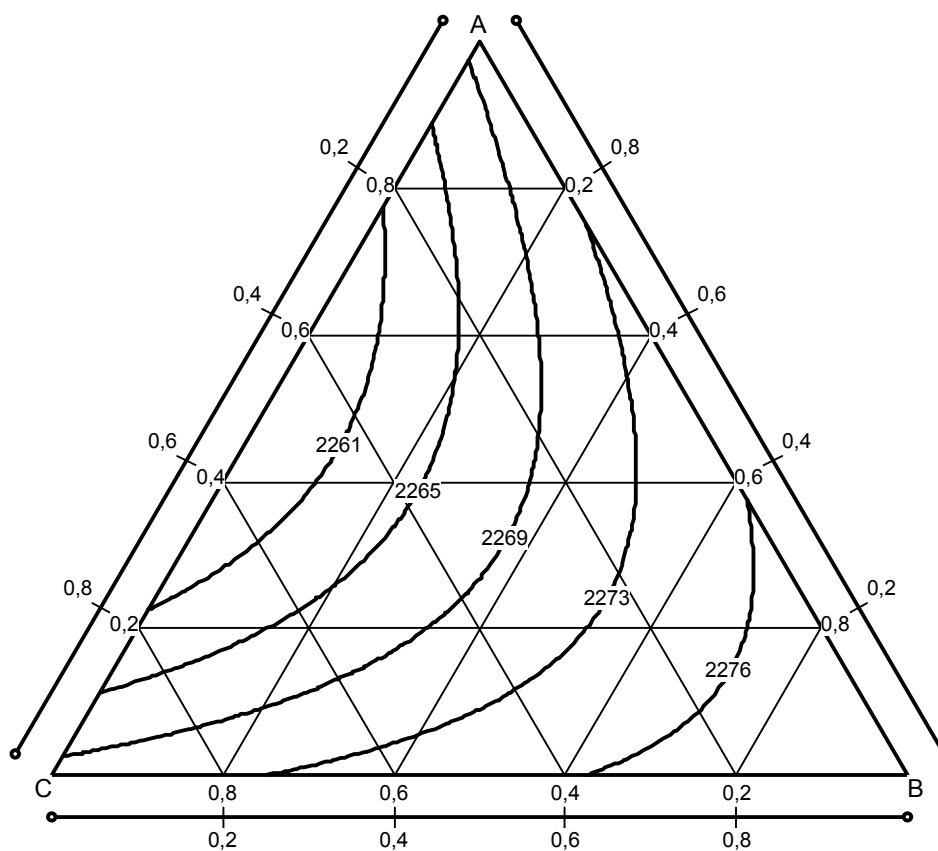


Рис. 2.29. Графическая интерпретация влияния состава комплексного модификатора. Базовый состав: А – мастика на ферроборовом шлаке ( $v_f=0,55$ ), модифицированная 0,5% керосина; В – то же, 1% асбестового волокна; С – то же, 0,5% парафина

Оптимальные составы комплексных модификаторов, определенных по уравнениям регрессии, приведены в табл. 2.18.

Таблица 2.18

Оптимальные составы комплексных модификаторов  
для радиационно-защитных серных мастик

Состав	Наполнитель	Концентрация компонентов, % от массы серы			
		парафин	асбестовое волокно	керосин	сажа
№1	Ферроборовый шлак	0,0	1,0	0,0	–
№2	Барит	0,5	–	0,5	0,7
№3		0,5	–	0,5	1,0

Влияние комплексного модификатора на среднюю плотность мастик на барите представлено на рис. 2.30.

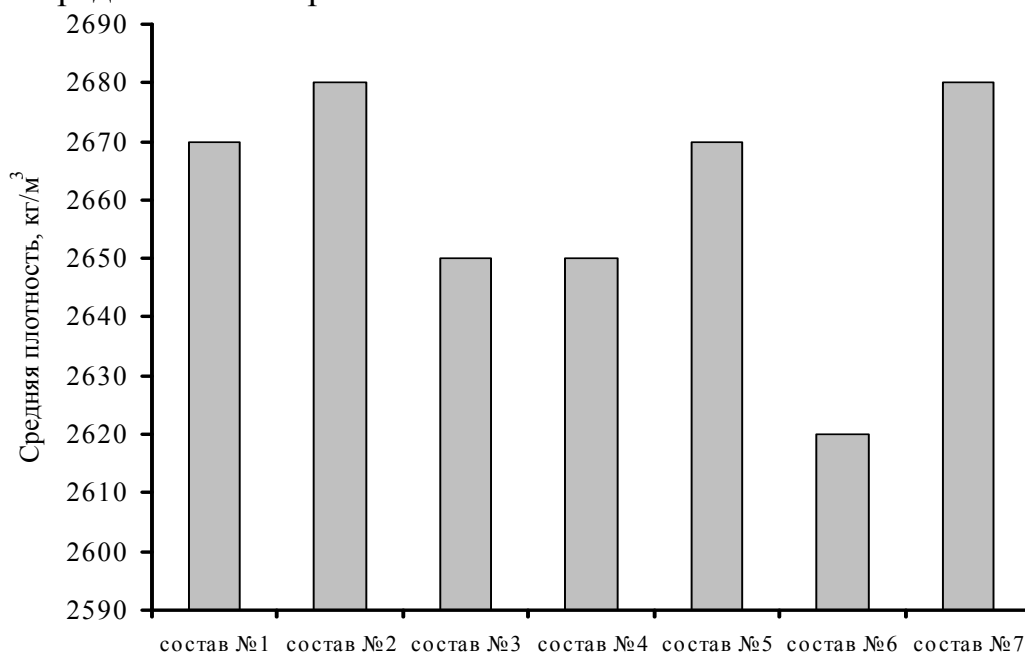


Рис. 2.30. Влияние составов комплексных модификаторов на подвижность радиационно-защитных мастик на барите

Сопоставление данных, приведенных в табл. 2.17 и 2.18, показывает, что координаты экстремумов в факторном пространстве различны. Это можно объяснить тем, что реологические свойства определяются в основном составом композиции (формула (2.21)), а средняя плотность – составом композиции и физическими свойствами компонентов. Поэтому введение барита приводит к ожидаемому смещению экстремума средней плотности в область большего его содержания.

## 2.5. Прочность серных мастик

Важным свойством мастик, характеризующим качество сформировавшейся структуры, является прочность, которая при прочих равных условиях зависит от физико-механических характеристик компонентов и интенсивности физико-химического взаимодействия на границе раздела фаз.

Первостепенным структурообразующим фактором является содержание наполнителя, введение которого приводит к изменению прочности мастик (рис. 2.31).

Анализ экспериментальных данных (см. рис. 2.31) показывает, что зависимость прочности мастик от степени наполнения имеет экстремальный характер. Причем, чем выше дисперсность наполнителя (независимо от его химической активности), тем при меньшей степени наполнения достигается

ся максимальная прочность материала. В теории прочности композиционных материалов это объясняется образованием структуры материала, когда частицы наполнителя разделены между собой прослойками вяжущего вещества оптимальной толщины [172]. Результаты расчета толщины прослоек серы для мастик оптимальных составов приведены в табл. 2.19.

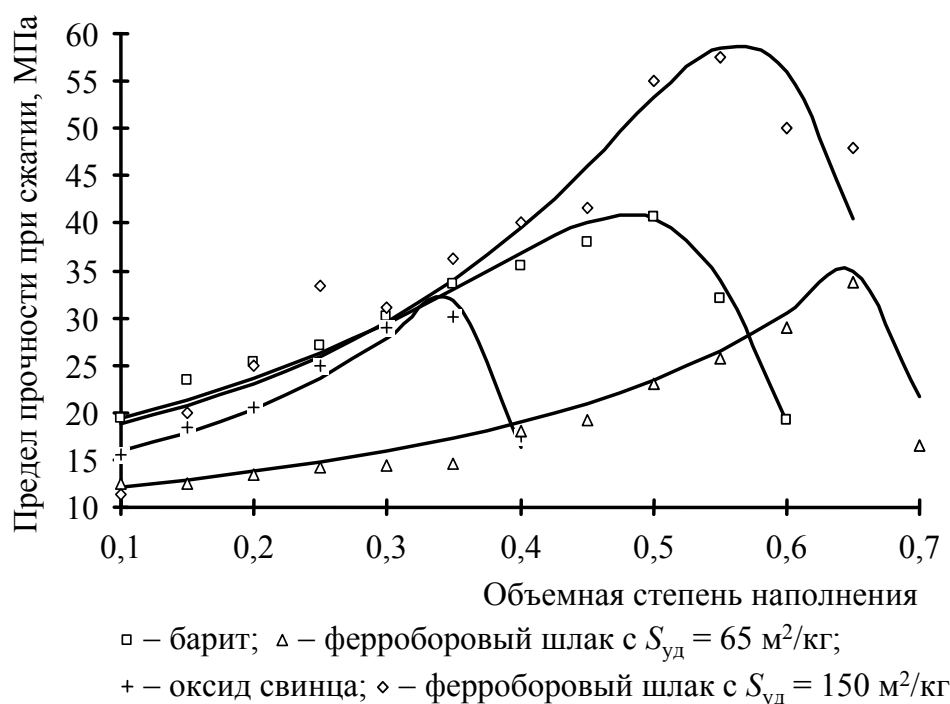


Рис. 2.31. Зависимость предела прочности при сжатии радиационно-защитных серных мастик на различных наполнителях от степени наполнения

Таблица 2.19

Толщина прослойки серного вяжущего

Наполнитель	$v_{f, opt}$	$d_f \cdot 10^6, \text{ м}$	$h_o \cdot 10^6, \text{ м}$
Барит	0,5	5,53	0,77
Оксид свинца	0,35	2,09	0,59
Ферроборовый шлак	$S_{уд}=65$ $\text{м}^2/\text{кг}$	0,65	32,96
	$S_{уд}=150$ $\text{м}^2/\text{кг}$	0,55	14,28

Примечание.  $h$  – толщина прослойки серы между частицами наполнителя диаметром  $d_f$ ;  $v_{f, opt}$  – оптимальная объемная степень наполнения мастики.

Из табл. 2.19 видно, что топологическая характеристика  $h$  имеет различные значения и, следовательно, не позволяет однозначно охарактеризовать структуру мастик оптимального состава.

Для определения влияния структуры на свойства композиционных материалов было разработано несколько критериев. В работе [47] для цементных бетонов предложен универсальный критерий:

$$L = \frac{C}{\Pi}, \quad (2.36)$$

где  $C$  – содержание вяжущего;  $\Pi$  – пористость материала.

Из формулы (2.36) видно, что критерий  $L$  косвенно учитывает влияние дисперсной фазы на структуру и свойства композиционных материалов.

Профессором А.Н. Бобрышевым [172] предложен параметр порядка структуры композиционных материалов:

$$\psi_p = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_0} = 1 - |\varphi_r| = 1 - \left| \frac{\vartheta_t - \vartheta_p}{\vartheta_m} \right|, \quad (2.37)$$

где  $\Delta\sigma_0$  – максимальное упрочнение композита при  $\psi_p=1$ ;  $\Delta\sigma$  – упрочнение при текущем  $\psi_p$ ;  $\varphi_r$  – коэффициент разделения фаз;  $\vartheta_t$ ,  $\vartheta_p$  – объемные доли соответственно пленочной и объемной фаз матрицы;  $\vartheta_m$  – объемная доля матрицы в композите.

Для серных композиционных материалов значения параметра  $\psi_p$  трудноопределимы, так как неизвестна толщина пленочной фазы серы. А использовать для расчета  $\psi_p$  данные табл. 2.19 нельзя, так как  $h$  характеризует усредненное расстояние между частицами наполнителя, а не толщину пленочной фазы серы.

Профессором И.А. Рыбьевым высказано предположение о том, что оптимальные структуры искусственных строительных конгломератов обладают равномерным распределением фаз [173]. Поэтому для установления взаимосвязи между структурой и прочностью мастик, изготовленных на различных наполнителях, выведем показатель  $K_{\text{hom}}$ , характеризующий однородность распределения фаз в композиционном материале. Для этого запишем, что общий объем материала  $V_0$  складывается из объема вяжущего  $V_m$  и наполнителя  $V_f$ :

$$V_0 = V_m + V_f. \quad (2.38)$$

Объемы вяжущего и наполнителя связаны с геометрическими характеристиками структуры материала следующим образом:

$$V_m = \frac{1}{2} N_f \cdot \pi d_f^2 \cdot h \quad \text{и} \quad V_f = N_f \cdot \frac{\pi}{6} d_f^3. \quad (2.39)$$

Количество частиц наполнителя равно:

$$N_f = \frac{\eta V_0}{\frac{\pi}{6} d_f^3 \left( 1 + \frac{h}{d_f} \right)^3}, \quad (2.40)$$

где  $\eta$  – предельная степень упаковки частиц наполнителя ( $\eta=0,74$ ).

Подставив формулы (2.39) и (2.40) в выражение (2.38), получим:

$$V_o = \frac{\eta V_o}{\left(1 + \frac{h}{d_f}\right)^3} \cdot \left(1 + 3 \frac{h}{d_f}\right). \quad (2.41)$$

Равенство (2.41) выполняется при условии

$$\eta^{-1} = \frac{1}{\left(1 + \frac{h}{d_f}\right)^3} \cdot \left(1 + 3 \frac{h}{d_f}\right). \quad (2.42)$$

Учитывая возможность образования пор в композите и их влияние на структуру и свойства материала, предложим показатель однородности распределения фаз  $K_{\text{hom}}$ :

$$K_{\text{hom}} = \frac{1 + 3\varphi}{(1 + \varphi)^3} \cdot \chi = \frac{1 + 3\varphi}{(1 + \varphi)^3} \cdot \frac{v_m - v_{\text{п}}}{v_m}, \quad (2.43)$$

где  $\varphi = \frac{h}{d_f}$ ;  $\chi$  – коэффициент, учитывающий разделение фаз в вяжущем;

$v_m, v_{\text{п}}$  – объемные доли соответственно серы и пор в композите.

Значения критериев  $L$  и  $K_{\text{hom}}$ , рассчитанные для серных мастик оптимального состава, представлены в табл. 2.20.

Т а б л и ц а 2 . 2 0

Значения критериев  $L$  и  $K_{\text{hom}}$

Наполнитель	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /кг	Критерий	
		$L$	$K_{\text{hom}}$
Барит	250	3,93	0,79
Оксид свинца	300	2,89	0,49
Ферроборовый шлак	65	5,22	0,80
	150	5,35	0,79

Как видно из табл. 2.20, предлагаемый критерий  $K_{\text{hom}}$  позволяет более точно описать влияние структуры на прочность мастик. Кроме того, сопоставление значений  $K_{\text{hom}}$  для мастик на различных наполнителях показывает, что наименьшее значение  $K_{\text{hom}}$  имеют мастики на основе оксида свинца. Это подтверждает возникновение естественных технологических трудностей при распределении высокодисперсного наполнителя в объеме композита.

Значительное отличие значения  $K_{\text{hom}}$  для мастик на оксиде свинца можно объяснить их высокой пористостью (~30 %). Это приводит к значительному снижению коэффициента разделения фаз и, следовательно, к уменьшению значения критерия однородности.

Экстремальный характер изменения прочности мастик при введении наполнителя позволяет предположить, что на качество структуры материала оказывают влияние несколько структурообразующих процессов, которые условно могут быть разделены на «конструктивный» и «деструктивный». Очевидно, что конструктивный процесс характеризует повышение прочности материала при наполнении. Интенсивность этого процесса возрастает при введении наполнителя:

$$f_k = a + bv_f,$$

где  $a$ ,  $b$  – коэффициенты.

Одновременно с конструктивным процессом протекает деструктивный, который характеризует в основном влияние порообразования на прочность материала. В подразд. 2.4 показано, что в общем случае зависимость пористости мастик от содержания наполнителя описывается параболической функцией (2.33). Поэтому целесообразно предположить, что зависимость деструктивного процесса от степени наполнения имеет аналогичный характер:

$$f_d = 1 + cv_f + dv_f^2,$$

где  $c$ ,  $d$  – коэффициенты.

Необходимо предположить также, что деструктивный процесс оказывает более значительное влияние на прочность мастики, так как серные композиты являются хрупкими материала, для которых характерна высокая чувствительность к структурным дефектам. Отсюда очевидно, что совместное влияние указанных процессов на прочность серных мастик должно описываться функцией вида:

$$R_{\text{см}} = \frac{f_k}{f_d} = \frac{a + bv_f}{1 + cv_f + dv_f^2}. \quad (2.44)$$

Значения эмпирических коэффициентов, полученных при обработке экспериментальных данных (см. рис. 2.31), приведены в табл. 2.21.

Т а б л и ц а 2 . 2 1

Значения эмпирических коэффициентов

Наполнитель	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{кг}$	Эмпирические коэффициенты			
		$a$	$b$	$c$	$d$
Барит	250	16,37	-25,06	-3,11	2,60
Ферроборовый шлак	65	10,75	-15,28	-2,51	1,55
	150	15,77	-20,88	-2,95	2,30
Оксид свинца	300	12,92	-31,68	-4,31	4,62



Анализ табл. 2.21 показывает, что введение наполнителя приводит к снижению интенсивности влияния как конструктивного, так и деструктивного процессов. Сопоставив значения  $f_k$  и  $f_d$ , можно утверждать, что наполнитель способствует увеличению дефектности материала. Отсюда закономерно ожидать снижения прочности материала, которое, однако, не подтверждается экспериментальными данными (см. рис. 2.31). Повышение прочности мастик при введении наполнителя можно объяснить увеличением энергетических затрат на рост трещин вследствие их ветвления и торможения на дефектах материала. Процесс увеличения прочности материала продолжается до достижения определенной дефектности структуры, которая создается при оптимальной степени наполнения. Дальнейшее увеличение количества наполнителя приводит к созданию структуры материала, в которой дефекты располагаются достаточно близко, что приводит к быстрому росту магистральной трещины.

Сопоставление экспериментальных данных и значений эмпирических коэффициентов (см. табл. 2.21) показывает, что между экстремумами прочности мастик и значениями коэффициента  $b$ , являющегося показателем интенсивности влияния наполнителя, существует определенная корреляционная зависимость (рис. 2.32).

Необходимо отметить, что при введении грубодисперсного наполнителя наблюдается уменьшение значений коэффициента  $b$ . Такое изменение значений коэффициента  $b$  хорошо согласуется с теорией Ф.Ф. Ленга, в соответствии с которой крупнодисперсный наполнитель оказывает более интенсивное влияние на прочность композитов [174].

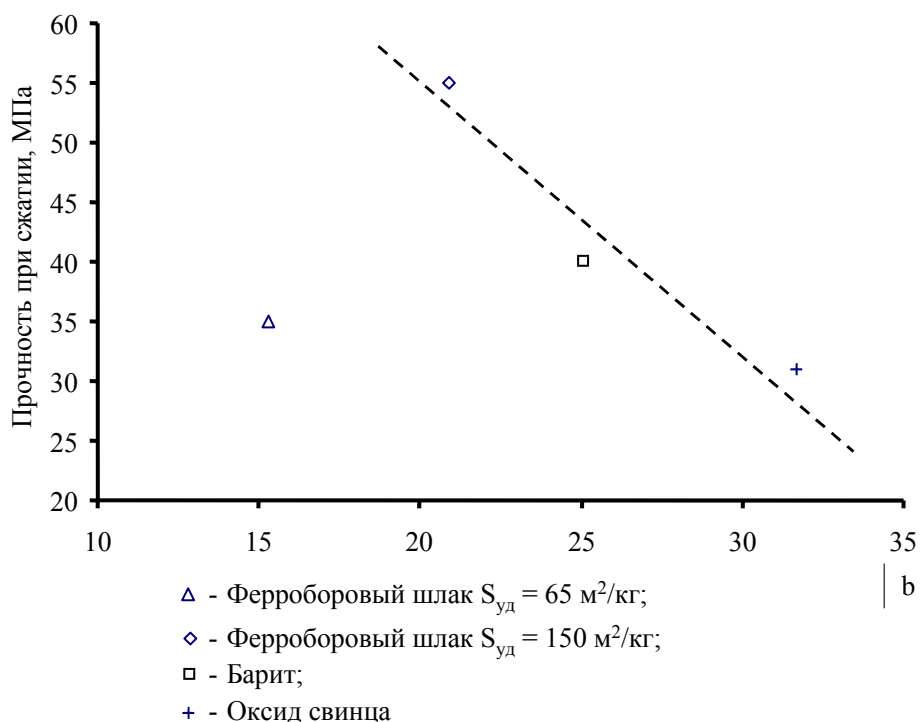


Рис. 2.32. Корреляционная зависимость между экстремумами прочности серых мастик и эмпирическим коэффициентом  $b$

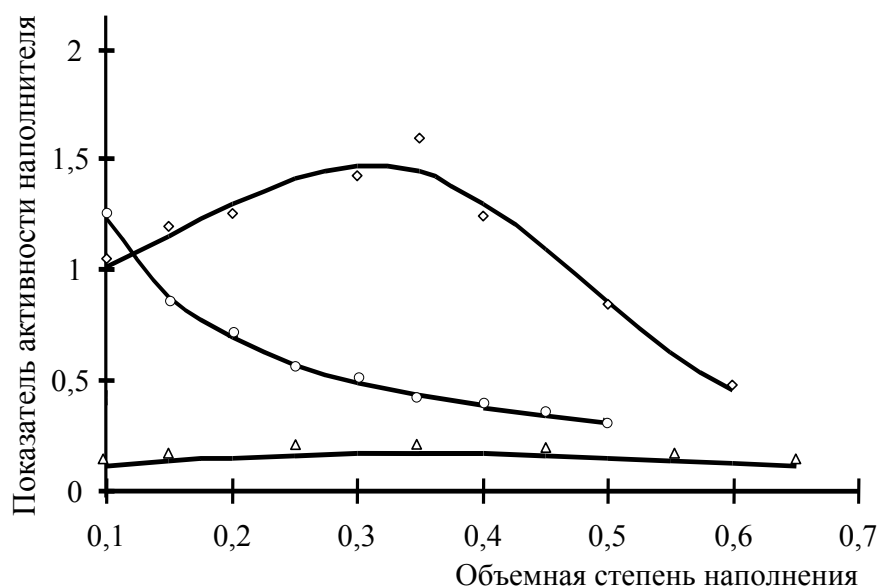
Оценить активность наполнителя, а следовательно, и степень завершенности процессов на границе раздела фаз можно по показателю химической активности наполнителя  $k_{hf}$ , рассмотренному в работе [175]:

$$k_{hf} = k_{\tau} \cdot k_{\Pi} = \frac{a}{\tau_0} \cdot \frac{\Pi_T}{\Pi_э},$$

где  $k_{\tau}$  – показатель, характеризующий влияние поризации смеси на ее подвижность;  $a$  – эмпирический коэффициент из уравнения (2.21);  $\tau_0$  – предельное напряжение сдвига расплава серы (примем  $\tau_0=3,32$  Па [184]);  $k_{\Pi}$  – показатель, характеризующий фактическое влияние наполнителя на пористость мастики;  $\Pi_T$ ,  $\Pi_э$  – соответственно теоретическая и экспериментальная пористость материала.

Граничным значением показателя химической активности наполнителя является  $k_{hf} = 1$  (при  $\Pi_э = \Pi_T$ ): при  $k_{hf} \geq 1$  наполнитель является химически инертным, а при  $k_{hf} < 1$  – химически активным.

Значения показателя  $k_{hf}$ , рассчитанные для некоторых наполнителей, приведены на рис. 2.33.



◊ – барит; ◯ – оксид свинца; ◡ – ферроборовый шлак с  $S_{уд}=150\text{м}^2/\text{кг}$

Рис. 2.33. Зависимость показателя активности наполнителя от степени наполнения мастики

Из рис. 2.33 видно, что оксид свинца и ферроборовый шлак являются химически активными, а промежуточное положение занимает барит. Необходимо отметить справедливость данных выводов, подтвержденную методом рентгенофазового анализа серых мастик (подразд. 2.2).

Введение модифицирующих добавок также приводит к изменению прочности мастик. Влияние добавок на прочность мастик оценивали по величине упрочняющего эффекта (табл. 2.22 и 2.23):

$$P_R = 100 \cdot \frac{R_i - R_0}{R_0},$$

где  $R_0$  и  $R_i$  – прочность соответственно немодифицированной и модифицированной мастики.

Т а б л и ц а 2 . 2 2

Упрочняющий эффект  $P_R$ , %

Наполнитель	Степень наполнения	Концентрация добавки, % от массы серы				
		0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
Стеариновая кислота						
Барит	$v_f=0,4$	0	-2,25	-7,04	-14,65	-21,97
Парафин						
Барит	$v_f=0,4$	37,18	14,36	-5,91	-17,18	-36,05
Ферроборový шлак	$v_f=0,55$	13,04	-4,35	-20,69	-34,78	–
Оксид свинца	$v_f=0,35$	-41,33	-46,38	-50,38	-53,50	–
Керосин						
Барит	$v_f=0,4$	0	-4,22	-14,65	-46,48	-59,43
Ферроборový шлак	$v_f=0,55$	19,56	2,95	-14,43	-29,04	–
Канифоль						
Барит	$v_f=0,4$	-57,74	-65,91	-68,17	-68,28	-69,01
Оксид свинца	$v_f=0,35$	-16,23	-17,79	-22,15	-30,91	-48,40
Нафталин						
Барит	$v_f=0,4$	-2,53	-4,51	-9,29	-18,59	-30,42
Скипидар						
Барит	$v_f=0,4$	-1,69	-7,88	-17,75	-34,22	-47,04
Лак КО-922						
Оксид свинца	$v_f=0,35$	-7,01	-9,91	-12,38	-14,27	-15,29

Таблица 2.23

Упрочняющий эффект  $P_R$ , %

Наполнитель	$v_f$	Концентрация добавки, % от массы серы				
		0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
1	2	3	4	5	6	7
<b>Асбестовое волокно</b>						
Барит	$v_f=0,4$	23,32	36,70	50,96	54,23	51,26
1	2	3	4	5	6	7
Ферроборовый шлак	$v_f=0,55$	1,97	4,36	5,96	9,63	-2,52
<b>Сажа</b>						
Барит	$v_f=0,4$	1,69	35,49	33,52	27,49	27,04
<b>Углеродная нить</b>						
		$\mu$ , %	Длина волокна, мм			
			5	10	15	20
Барит	$v_f=0,4$	1	14,91	16,56	5,17	-0,41
		2	35,40	5,59	-4,14	-12,00
Ферроборовый шлак	$v_f=0,55$	1	2,75	15,36	8,25	-0,46
		2	4,36	22,25	5,27	-10,09

Анализ табл. 2.22 показывает, что влияние добавок имеет, как правило, экстремальный характер. Причем величина упрочняющего эффекта зависит от вида и количества наполнителя. Вид и концентрация добавки также оказывают значительное влияние на прочность мастик. Наибольший упрочняющий эффект наблюдается при добавлении добавок в мастики на барите и ферроборовом шлаке. Это, вероятно, можно объяснить более равномерным распределением фаз в мастиках на саже при их модифицировании и частичной блокировкой поверхности наполнителя. При введении дисперсно-упрочняющих добавок наблюдается закономерное повышение прочности мастик (см. табл. 2.23).

Анализ табл. 2.23 указывает на справедливость предположения о формировании волокнистой пространственной сетки при хаотичном армировании композиционного материала.

Математическая модель влияния комплексного модификатора (состав приведен в табл. 2.14 и 2.15) на прочность мастик на ферроборовом шлаке имеет вид:

$$R_{cm} = 67,25x_1 + 55,53x_2 + 62,66x_3 - 33,57x_1x_2 - 69,17x_1x_3,$$

где  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  – содержание керосина, асбестового волокна и парафина, соответственно.

Графическая интерпретация полученной модели представлена на рис. 2.34.

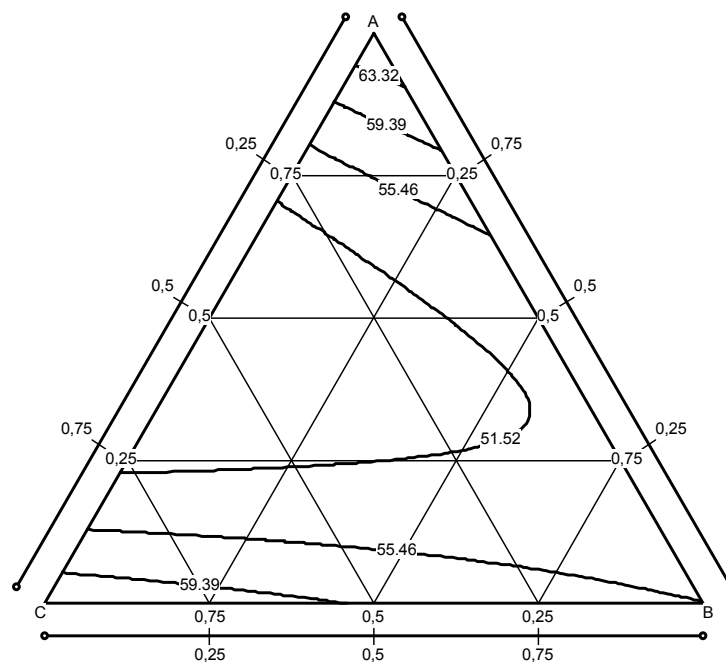


Рис. 2.34. Графическая интерпретация влияния комплексного модификатора. Базовый состав: А – мастика на ферробором шлаке ( $v_f=0,55$ ), модифицированная 0,5 % керосина; В – то же, 1 % асбестового волокна; С – то же, 0,5 % парафина

Оптимальные составы комплексных модификаторов, введение которых позволяет получить высокопрочные серные мастики, представлены в табл. 2.24.

Таблица 2.24

Оптимальные составы комплексных модификаторов  
для радиационно-защитных серных мастик

Состав	Наполнитель	Концентрация компонентов, % от массы серы			
		парафин	асбестовое волокно	керосин	сажа
№1	Ферроборо- вый шлак	0,0	1,0	0,0	–
№2	Барит	0,5	–	0,5	0,7
№3		0,5	–	0,5	1,0

Сопоставление составов оптимальных модификаторов, обеспечивающих получение плотных (см. табл. 2.18) и высокопрочных (см. табл. 2.24) радиационно-защитных мастик, показывает, что координаты экстремумов в факторном пространстве совпадают.

Влияние составов комплексного модификатора на прочность мастик на барите представлено на рис. 2.35.

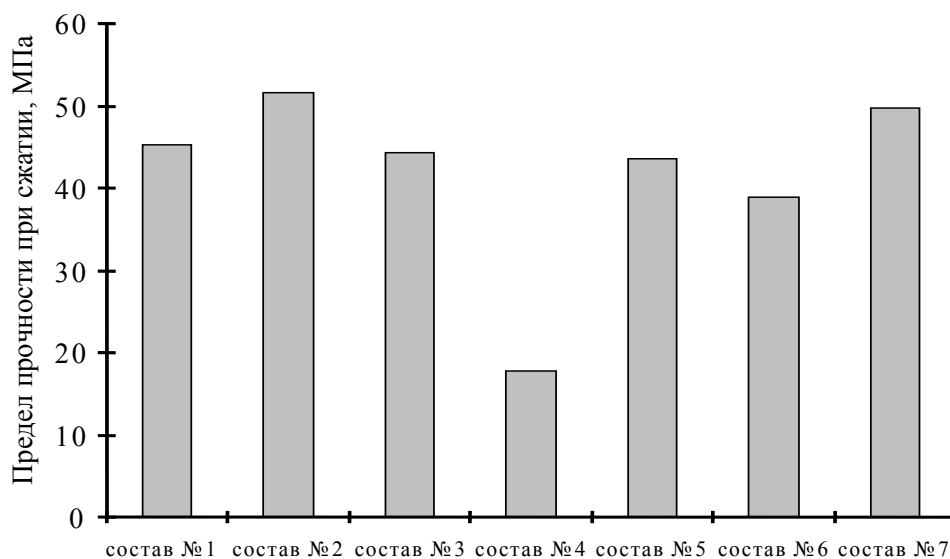


Рис. 2.35. Влияние составов комплексных модификаторов на предел прочности при сжатии мастик на барите

Таким образом, на структуру и прочность серных мастик специального назначения значительное влияние оказывают характер, интенсивность и степень завершенности процессов, протекающих на границе раздела фаз «сера – наполнитель». Регулировать структуру и прочность мастик можно видом, количеством и дисперсностью наполнителя, а также видом и концентрацией модифицирующих добавок.

## 2.6. Теплофизические свойства

При воздействии ионизирующих излучений температура материала защитного слоя увеличивается. Величина разогрева и интенсивность повышения температуры зависят от теплофизических свойств материала и теплового режима работы конструкции. Повышение температуры продолжается до момента достижения теплового баланса между количеством тепла, отводимого посредством теплопроводности или конвекцией, и количеством тепловой энергии, передаваемой излучением. Для уменьшения величины температурного разогрева защитного экрана перед ним устраивают дополнительный тепловой слой из стали, воды или других материалов, эффективно поглощающих энергию излучения, а также применяют материалы с большой теплопроводностью. Кроме того, высокая теплопроводность и большая удельная теплоемкость материала в сочетании с малым тепловым расширением, малой усадкой и большой прочностью на разрыв обеспечивают уменьшение температурных напряжений, приводящих к образованию трещин.

В ходе исследований определение коэффициента теплопроводности радиационно-защитных мастик проводили на образцах с геометрическими размерами 100×100×25 мм с помощью электронного измерителя теплопроводности ИТП-МГ 4.

Применяемые для изготовления радиационно-защитных серных мастик наполнители обладают высокой плотностью, что предопределяет также их высокую теплопроводность. Поэтому очевидно, что повышение степени наполнения должно приводить к закономерному увеличению коэффициента теплопроводности мастик (рис. 2.36).

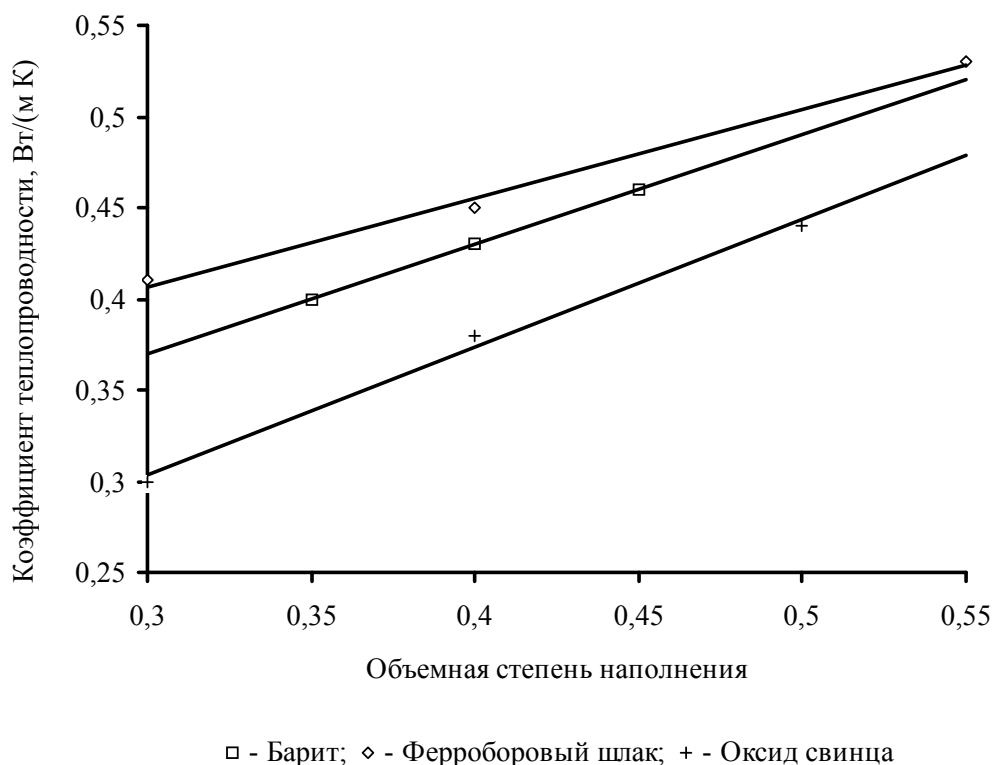


Рис. 2.36. Зависимость коэффициента теплопроводности серных мастик от степени наполнения

Как видно из рис. 2.36, зависимость коэффициента теплопроводности от степени наполнения имеет практически прямолинейный характер. Анализ экспериментальных данных (см. рис. 2.36) показывает, что наибольшей теплопроводностью обладают мастики на ферроборовом шлаке, а наименьшей – мастики на оксиде свинца. Более низкий коэффициент теплопроводности мастик на оксиде свинца можно объяснить значительно большей пористостью мастик на указанном наполнителе (подразд. 2.4).

При создании новых радиационно-защитных 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 теплопро-

водности бинарных строительных материалов  $\lambda_{\sigma}$  с неупорядоченным распределением компонентов предлагается проводить по формулам:

✓ по В.С. Грызлову

$$\lambda_{\sigma} = \lambda_m \cdot (v_f)^2 + \lambda_{\sigma} \cdot (1 - v_f)^2 + \frac{4 \cdot \lambda_m \cdot \lambda_{\sigma} \cdot v_f \cdot (1 - v_f)}{\lambda_m + \lambda_{\sigma}}; \quad (2.45)$$

✓ по В.Г. Довжик

$$\lambda_{\sigma} = \lambda_m \cdot \left[ \frac{2\lambda_m + \lambda_{\sigma} - 2 \cdot (1 - v_f) \cdot (\lambda_m - \lambda_{\sigma})}{2 \cdot \lambda_m + \lambda_{\sigma} + (1 - v_f) \cdot (\lambda_m - \lambda_{\sigma})} \right]; \quad (2.46)$$

✓ по К. Лихтенеккер

$$\lg \lambda_{\sigma} = v_f \cdot \lg \lambda_m + (1 - v_f) \cdot \lg \lambda_{\sigma}; \quad (2.47)$$

✓ по А. Миснар

$$\lambda_{\sigma} = \lambda_m \cdot \left[ 1 + (1 - v_f) \cdot \frac{1 - \beta}{1 - \sqrt[3]{(1 - v_f) \cdot (1 - \beta)}} \right]; \quad (2.48)$$

✓ по В.И. Одолевскому

$$\lambda_{\sigma} = \lambda_m \cdot \left[ 1 - \frac{1 - v_f}{\frac{\beta}{\beta - 1} - \frac{v_f}{3}} \right], \quad (2.49)$$

где  $\lambda_m$  – коэффициент теплопроводности заполнителя;  $\lambda_{\sigma}$  – коэффициент теплопроводности вяжущего;  $\beta$  – соотношение коэффициента теплопроводности заполнителя и вяжущего;  $v_f$  – объемное содержание заполнителя.

В табл. 2.25 представлены результаты расчета коэффициента теплопроводности радиационно-защитных мастик. Сопоставление расчетных значений (см. табл. 2.25) и экспериментальных данных (см. рис. 2.36) показывает, что изменение коэффициента теплопроводности для мастик на барите и ферроборовом шлаке в зависимости от степени наполнения материала наиболее адекватно описывается зависимостью, предложенной К. Лихтенеккер. Значительное отклонение расчетных значений коэффициента теплопроводности от экспериментальных данных мастик для оксида свинца можно объяснить высокой пористостью материалов на указанном наполнителе.

Таким образом, зависимость (2.47) может быть использована при ориентировочном определении коэффициента теплопроводности мастик на стадии проектирования состава.



Т а б л и ц а 2 . 2 5

Расчетные значения коэффициента теплопроводности  
серных мастик на различных наполнителях

Наполнитель	Расчетная зависимость	Объемная степень наполнения				
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Барит	(2.45)	0,31	0,39	0,51	0,66	0,84
	(2.46)	0,39	0,54	0,70	0,87	1,06
	<b>(2.47)</b>	<b>0,30</b>	<b>0,35</b>	<b>0,42</b>	<b>0,50</b>	<b>0,59</b>
	(2.48)	0,39	0,53	0,68	0,84	1,00
	(2.49)	0,39	0,54	0,70	0,87	1,05
Ферроборový шлак	(2.45)	0,29	0,35	0,43	0,52	0,62
	(2.46)	0,34	0,43	0,52	0,62	0,73
	<b>(2.47)</b>	<b>0,29</b>	<b>0,34</b>	<b>0,40</b>	<b>0,46</b>	<b>0,54</b>
	(2.48)	0,33	0,42	0,51	0,60	0,70
	(2.49)	0,33	0,42	0,52	0,62	0,73
Оксид свинца	(2.45)	0,34	0,51	0,78	1,13	1,56
	(2.46)	0,59	0,95	1,34	1,75	2,20
	<b>(2.47)</b>	<b>0,31</b>	<b>0,38</b>	<b>0,47</b>	<b>0,58</b>	<b>0,71</b>
	(2.48)	0,58	0,93	1,29	1,67	2,06
	(2.49)	0,59	0,95	1,34	1,75	2,20

### 3. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЕРХТЯЖЕЛЫХ СЕРНЫХ БЕТОНОВ

#### 3.1. Выбор параметра оптимизации на уровне микроструктуры

В полиструктурной теории бетоны представляются многоструктурными дисперсными системами, последовательную оптимизацию структуры и свойств которых проводят в основном на двух масштабных уровнях: микро- и макроструктуры [176]. Микроструктура (структурный уровень мастики) формируется при совмещении вяжущего вещества и высокодисперсного наполнителя. Общепринятым критерием для оптимизации рецептуры и технологии изготовления мастики является прочность. При этом считается, что прочность наиболее полно отражает влияние различных рецептурно-технологических факторов на структуру материала. Для композитов специального назначения в качестве критерия для оптимизации используют также и другие свойства мастики, которые определяют функциональные характеристики бетона. Макроструктура (структурный уровень бетона) формируется при совмещении смеси заполнителей и мастики. При этом оптимизацию рецептуры и свойств бетона проводят по свойству, характеризующему эффективность его эксплуатации.

Бетоны специального назначения (радиационно-защитные и химически стойкие) относятся к группе функциональных материалов, показателем эффективности (критерием оптимизации) которых является средняя плотность\*. При прочих равных условиях повышение средней плотности таких бетонов достигается рациональным подбором зернового состава заполнителей и технологическим режимом изготовления. При этом очевидно, что в качестве критериев для оптимизации рецептуры мастик целесообразно использовать предельное напряжение сдвига смеси или прочность материала, так как эти показатели оказывают определяющее влияние на свойства бетонной смеси и бетона.

Анализ экспериментальных данных (разд. 2) показывает, что степени наполнения мастик, обладающих оптимальными реологическими и прочностными свойствами, различны. Поэтому весьма важным является определение критерия для оптимизации рецептуры мастик для специальных бетонов.

Выбор критерия оптимизации микроструктуры специальных бетонов проводили на радиационно-защитных бетонах, изготовленных на основе мастик, содержащих различное количество наполнителя: мастика бетона состава №1 содержала в качестве наполнителя барит с  $S_{уд}=250 \text{ м}^2/\text{кг}$  в количестве, соответствующем объемной доле  $v_f=0,4$ , а мастика бетона состава №2 – тот же наполнитель в количестве  $v_f=0,35$ . Степень наполнения

---

\* При рациональном выборе компонентов бетона.

мастик была выбрана из условия получения материала с достаточно высокой прочностью (состав №1) и с допустимыми реологическими свойствами (состав №2). В качестве заполнителя использовали высокоплотный отход стекольной промышленности (ПМО) фракций 5,0–2,5 и 0,63–0,315 мм. Указанный заполнитель имеет среднюю плотность 5100 кг/м<sup>3</sup>, что позволяет учесть расслаиваемость бетонной смеси при проведении исследований.

Оценку влияния рецептуры мастик и бетонов проводили по значению коэффициента вариации. Выбор указанного показателя объясняется необходимостью определения рецептуры бетона, характеризующегося высокой однородностью свойств.

Анализ полученных экспериментальных данных (рис. 3.1 и 3.2) показывает, что малонаполненные ( $v_{зап} < 0,5$ ) и высоконаполненные ( $v_{зап} > 0,65$ ) бетоны характеризуются низкой однородностью свойств. Наименьшие значения коэффициента вариации наблюдаются у бетонов, содержащих заполнитель в количестве, соответствующем  $v_{зап} = 0,5 \dots 0,65$ . Это можно объяснить следующим образом. В малонаполненных бетонах вследствие преобладающего количества мастики происходит расслоение бетонной смеси, которое приводит к формированию структуры бетона с неравномерным распределением компонентов и, следовательно, большим статистическим разбросом экспериментальных данных. Увеличение количества заполнителей более 65% приводит к получению жестких бетонных смесей, характеризующихся недостатком мастики, в результате также повышаются значения коэффициента вариации.

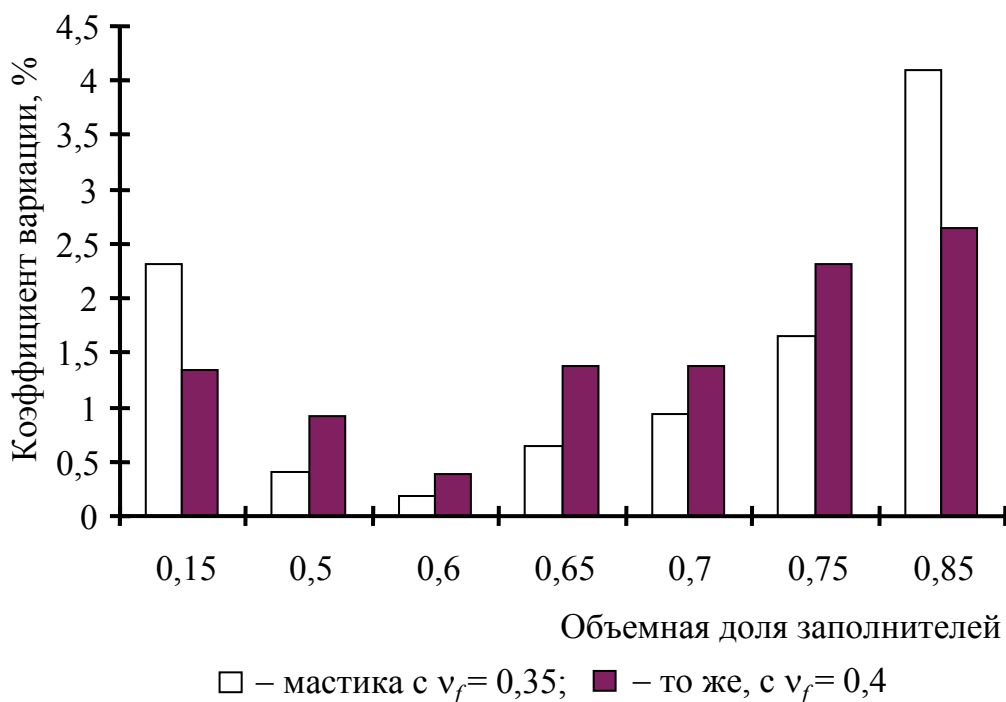


Рис. 3.1. Зависимость коэффициента вариации средней плотности от рецептуры мастик и бетона

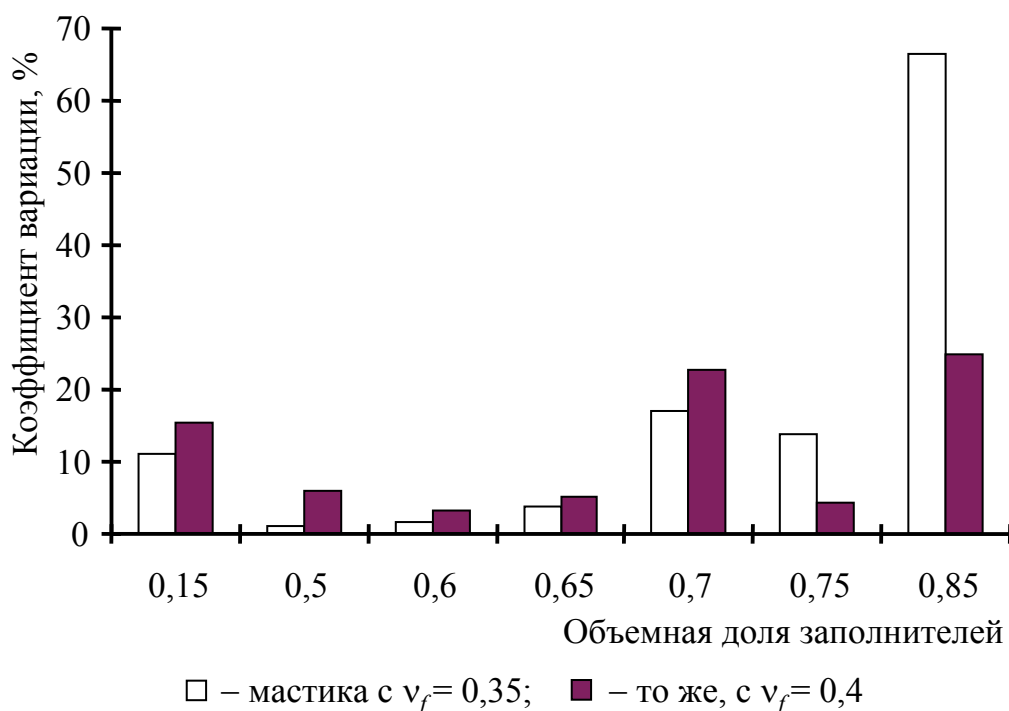


Рис. 3.2. Зависимость коэффициента вариации предела прочности при сжатии от рецептуры мастик и бетона

Кроме того, из рис. 3.1 и 3.2 видно, что при прочих равных условиях наименьшие значения коэффициента вариации наблюдаются у радиационно-защитных бетонов, изготовленных на мастиках состава №2.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что для получения высокоэффективных радиационно-защитных бетонов в качестве критерия для оптимизации рецептуры мастик целесообразно использовать их реологические характеристики.

### 3.2. Структура радиационно-защитного серного бетона

Радиационно-защитные бетоны на основе серного вяжущего являются функциональными композиционными материалами, эффективность которых определяется и регулируется химическим составом и структурой материала (химический состав – видом проникающего излучения, структура – требованиями к физико-техническим свойствам, технологии изготовления и укладки). Традиционные особо тяжелые бетоны имеют плотную структуру с контактным расположением зерен заполнителя. Реализация такой структуры бетона осуществляется по специальным технологиям в изделиях простой конфигурации. Для консервации радиоактивных отходов, локализации радиоактивного загрязнения в случае радиационных аварий и связывания потенциально опасных отходов (выработанные урановые рудники и их отвалы) необходимы высокоподвижные бетоны, имеющие плотную

структуру с «плавающими» зернами заполнителя. При этом бетон должен обладать не только требуемыми реологическими свойствами смеси, но и достаточно высокими физико-техническими характеристиками. Регулирование этих свойств, при прочих равных условиях, осуществляется изменением гранулометрического состава и содержания заполнителей, то есть изменением структуры бетона. Переход от структуры с контактным расположением зерен к структуре с «плавающим» заполнителем осуществляется постепенно. Целесообразно определить показатель, позволяющий провести классификацию структуры бетона и установить оптимальное содержание заполнителя при заданной технологии изготовления [177]. В качестве такого показателя предлагается использовать отношение объемов заполнителя  $V_{\text{зап}}$  к объему вяжущего  $V_{\text{св}}$ :

$$\Phi_{ct} = \frac{V_{\text{зап}}}{V_{\text{св}}}. \quad (3.1)$$

Общий объем заполнителя в бетоне равен:

$$V_{\text{зап}} = V_{\text{кр}} + V_{\text{мз}}, \quad (3.2)$$

где  $V_{\text{кр}}$ ,  $V_{\text{мз}}$  – объем соответственно крупного и мелкого заполнителя.

Объемы крупного и мелкого заполнителей определяются в виде:

$$V_{\text{кр}} = \frac{M_{\text{кр}}}{\rho_{\text{кр}}}, \quad V_{\text{мл}} = \frac{M_{\text{мл}}}{\rho_{\text{мл}}}, \quad (3.3)$$

где  $M_{\text{кр}}$ ,  $M_{\text{мл}}$  – расход соответственно крупного и мелкого заполнителей;  $\rho_{\text{кр}}$ ,  $\rho_{\text{мл}}$  – их плотности.

Подставив формулы (3.3) в равенство (3.2), с учетом  $r = \frac{M_{\text{мл}}}{M_{\text{кр}}}$  полу-

чим:

$$V_{\text{зап}} = \frac{M_{\text{кр}}}{\rho_{\text{кр}}} \left( 1 + r \frac{\rho_{\text{кр}}}{\rho_{\text{мл}}} \right). \quad (3.4)$$

Массу крупного заполнителя регулируют коэффициентом раздвижки зерен крупного заполнителя  $\alpha$ :

$$M_{\text{кр}} = \frac{\rho_{\text{кр. нас}} \cdot V_{\text{б.с}}}{\alpha}, \quad (3.5)$$

где  $\rho_{\text{кр. нас}}$  – насыпная плотность крупного заполнителя;  $V_{\text{б.с}}$  – объем бетонной смеси.

Подставив формулу (3.5) в выражение (3.4), получим:

$$V_{\text{зап}} = \frac{\rho_{\text{кр. нас}} \cdot V_{\text{б.с}}}{\alpha \cdot \rho_{\text{кр}}} \cdot \left( 1 + r \frac{\rho_{\text{кр}}}{\rho_{\text{мл}}} \right). \quad (3.6)$$

Объем связующего серной мастики равен:

$$V_{\text{св}} = S_{\text{зап}} \cdot h_{\text{св}}, \quad (3.7)$$

где  $S_{\text{зап}}$  – общая поверхность заполнителей;  $h_{\text{св}}$  – усредненная толщина прослойки мастики между зернами заполнителя.

Общая поверхность заполнителей

$$S_{\text{зап}} = M_{\text{кр}} \cdot S_{\text{кр}} + M_{\text{мл}} \cdot S_{\text{мл}} = \frac{\rho_{\text{кр.нас}} \cdot V_{\text{б.с}}}{\alpha} \cdot (S_{\text{кр}} + r \cdot S_{\text{мл}}), \quad (3.8)$$

где  $S_{\text{кр}}$ ,  $S_{\text{мл}}$  – удельная поверхность соответственно крупного и мелкого заполнителей.

Толщина прослойки мастики равна [29, 177]:

$$h_{\text{св}} = n \cdot d_t = n \cdot (d_f + h_s), \quad (3.9)$$

где  $n$  – количество слоев толщиной  $d_t$ ;  $d_f$  – диаметр частицы наполнителя;  $h_s$  – толщина прослойки серы частицами наполнителя.

Подставив формулы (3.8) и (3.9) в выражение (3.7) и преобразовав формулу (3.1) с учетом выражения (3.6), получим:

$$\varphi_{\text{ct}} = \frac{1 + r \left( \frac{\rho_{\text{кр}}}{\rho_{\text{мл}}} \right)}{\rho_{\text{кр}} (S_{\text{кр}} + r \cdot S_{\text{мл}}) \cdot (d_f + h_s) \cdot n}. \quad (3.10)$$

Как видно из уравнения (3.10), показатель  $\varphi_{\text{ct}}$  учитывает влияние геометрических и рецептурных факторов, регулируемых в процессе проектирования состава бетона.

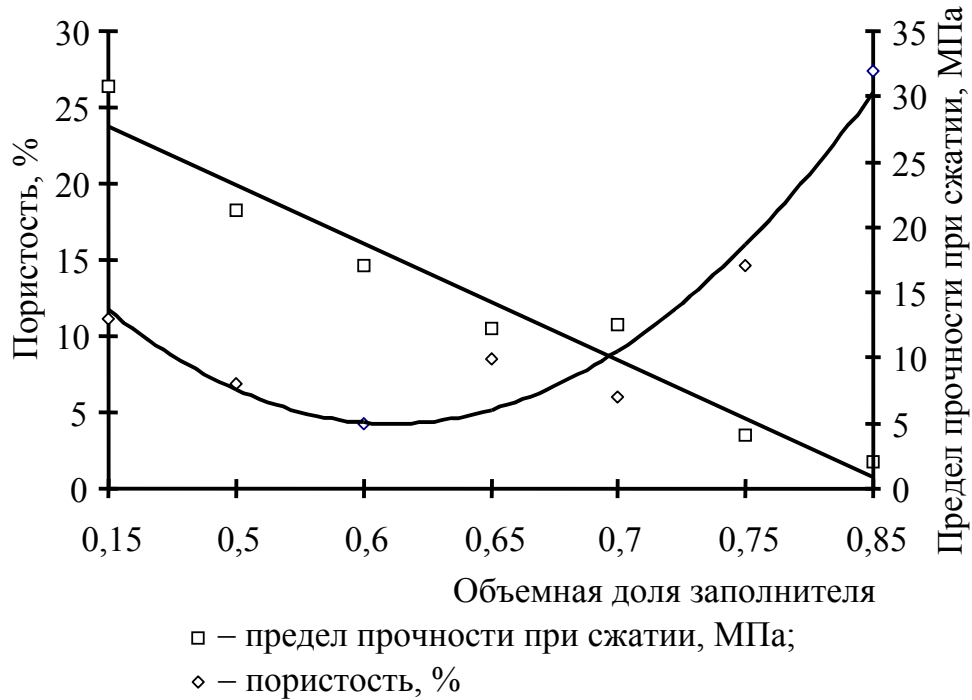
При проведении исследований параметр  $\varphi_{\text{ct}}$  был рассчитан для радиационно-защитных бетонов, составы которых представлены в подразд. 3.1. Образцы мелкозернистого бетона изготавливали по стандартной методике. После затвердевания образцы испытывали на прочность и определяли пористость.

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 3.3.

Как видно из рис. 3.3, зависимость пористости серного бетона имеет экстремальный характер, что можно объяснить следующим образом. При малых степенях наполнения  $v_{\text{зап}} < v_{\text{зап.опт}}$  пористость в серных бетонах обуславливается в основном за счет вовлеченного в процессе изготовления бетона воздуха и пористости мастик. Постепенное увеличение количества заполнителя приводит к снижению пористости бетона (нисходящая ветвь  $\Pi_{\text{СБ}} = f(v_{\text{зап}})$  на рис. 3.3). Минимум пористости наблюдается при объемной доле заполнителя, равной  $v_{\text{зап.опт}}$ . При дальнейшем увеличении степени наполнения  $v_{\text{зап}} > v_{\text{зап.опт}}$  пористость бетона возрастает вследствие не-

достаточного уплотнения бетонной смеси (восходящая ветвь  $\Pi_{СБ} = f(v_{зап})$  на рис. 3.3). Для радиационно-защитных серых бетонов составов №1 и 2 минимум пористости наблюдается при объемной доле заполнителей  $v_{зап} = 0,5 \dots 0,65$ .

а)



б)

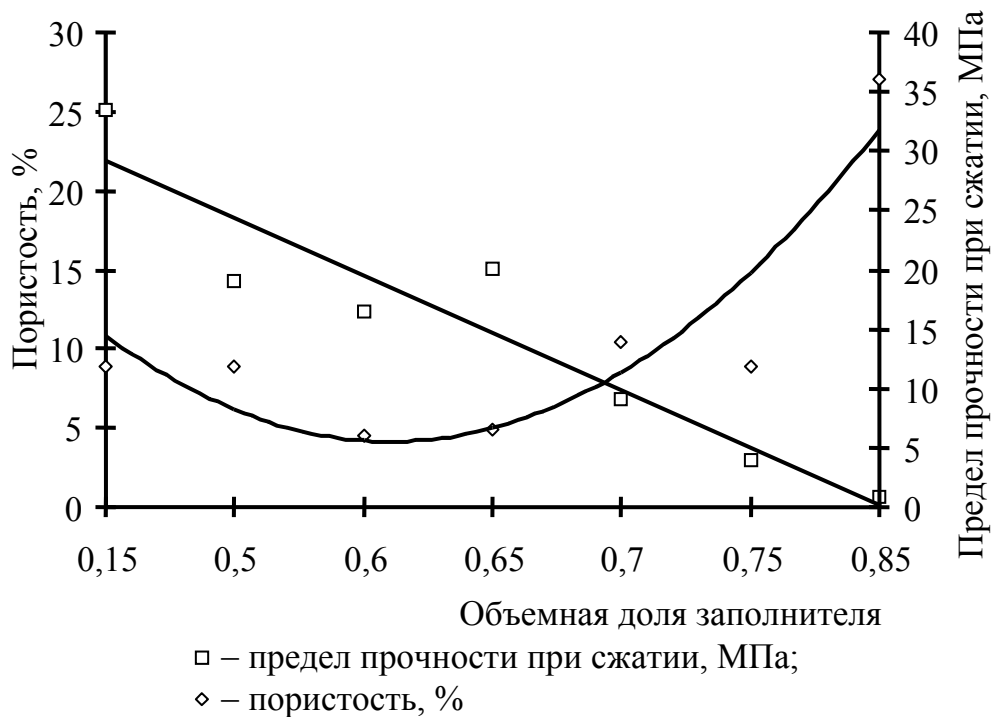


Рис. 3.3. Зависимость свойств радиационно-защитного серого бетона от содержания заполнителя:  
а – состав №1; б – состав №2

Из рис. 3.3 видно также, что введение заполнителя приводит к монотонному снижению прочности радиационно-защитного бетона.

Зависимость  $\varphi_{ct}$  для радиационно-защитного серного бетона от объемной доли заполнителя приведена на рис. 3.4 (см. также табл. 3.1).

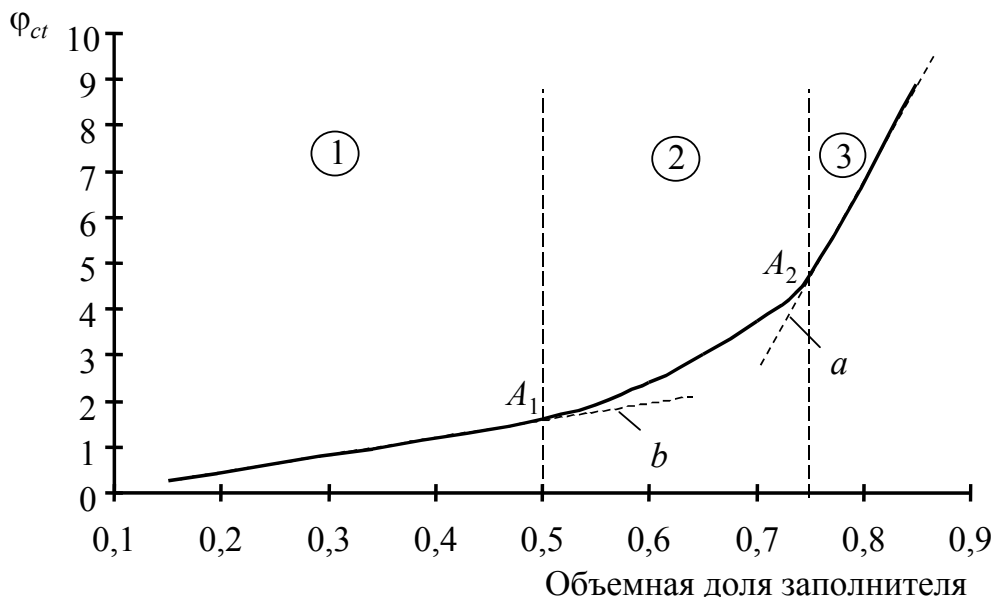


Рис. 3.4. Зависимость  $\varphi_{ct}$  от объемной доли заполнителя:  
 1 – область литых бетонных смесей; 2 – область пластичных бетонных смесей;  
 3 – область жестких бетонных смесей

Таблица 3.1

Зависимость  $\varphi_{ct}$  от содержания заполнителей

Состав	Объемная доля заполнителей $v_{зап}$							
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
№1	0,180	0,405	0,693	2,409	2,949	3,739	4,819	9,069
№2	0,180	0,405	0,694	2,410	2,95	3,740	4,820	9,070

Анализ представленных данных показывает, что на зависимости  $\varphi_{ct} = f(v_{зап})$  можно выделить три участка, соответствующие бетонным смесям различной структуры. Точки  $v'_{зап}$ ,  $v''_{зап}$  соответствуют границам структур: точка  $v'_{зап}$  – границе между литыми (1) и пластичными (2) бетонными смесями, а  $v''_{зап}$  – между пластичными (2) и жесткими (3) смесями. На участке, соответствующем пластичным бетонным смесям, можно выделить параметрическую точку, которую можно использовать для классификации смесей на пластичные жесткие и пластичные литые. Абсцисса параметрической точки  $v_{зап}$  равна 0,63. Это значение удовлетворительно совпадает со значением оптимальной объемной доли заполнителя, соответствующей получению бетона с минимальной пористостью (см.рис. 3.3).



Сопоставление данных, представленных в табл. 3.2, со значениями, приведенными в работе [178] (для жестких смесей коэффициент раздвижки зерен крупного заполнителя  $\alpha=1,05\dots1,15$ , а для подвижных смесей  $\alpha=1,2\dots1,5$ ), позволяет сделать вывод о хорошем совпадении расчетных и экспериментальных данных.

Т а б л и ц а 3 . 2

Зависимость коэффициента  $\alpha$  от содержания заполнителя  
(при  $r=0,6$  и пустотности крупного заполнителя  $\sim 50\%$ )

Показатель	Объемная доля заполнителей						
	0, 5	0, 6	0, 65	0, 7	0, 75	0, 8	0, 85
Коэффициент $\alpha$	1, 60	1, 33	1, 23	1, 14	1, 07	1	0, 94

Таким образом, показатель  $\varphi_{ct}$  позволяет оценить влияние основных характеристик – геометрических размеров и физических свойств – заполнителей на структуру и свойства бетонной смеси и бетона, а также определить объемную долю заполнителей, при которой бетонная смесь будет соответствовать технологическим требованиям.

Для изготовления защитных конструкций сложной конфигурации необходимо использовать литой радиационно-защитный серный бетон. Для получения такого бетона объемное содержание крупного заполнителя не должно превышать 50...55 %.

### 3.3. Проектирование состава радиационно-защитного серного бетона

#### 3.3.1. Общие положения расчета состава бетона

Расчет состава серного композиционного материала заключается в выборе рационального соотношения между составляющими компонентами, обеспечивающего оптимальные свойства как бетонной смеси, так и затвердевшего материала при выбранной технологии изготовления.

Анализ литературы показал, что работ, посвященных подбору состава серного бетона, крайне мало. Известна работа В.А. Елфимова и А.Н. Волгушева [179], в которой в качестве критерия для оптимизации состава серного бетона предлагается использовать реологические характеристики серобетонной смеси. Подвижность бетонной смеси авторами указанной работы оценивалась по вискозиметру Суттарда. Диаметр расплыва смеси определялся после вибрационного воздействия, длительность которого составляла 5 с. За величину подвижности эти авторы принимали не диаметр расплыва, а отношение объема смеси к площади расплыва:  $B=V/S$ . В ре-

зультате проведенных экспериментов В.А. Елфимовым и А.Н. Волгушевым была получена экспериментальная зависимость коэффициента раздвижки частиц наполнителя различной природы (кварцевая мука, зола-унос, молотый кирпич и т.д.) и удельной поверхности от показателя подвижности  $B$ :

$$k_{p,n} = 1 + \frac{1}{6 \cdot B^{0,71}}. \quad (3.11)$$

Также экспериментально была определена зависимость коэффициента раздвижки сухой смеси заполнителей от параметра  $B$ :

$$k_{p,z} = a + b \left( \frac{V}{S} \right), \quad (3.12)$$

где  $a, b$  – эмпирические коэффициенты.

Для определения оптимальной концентрации серы в бетоне авторы работы [179] предлагают также следующую теоретическую зависимость:

$$\frac{V_s}{V_6} = \left( 1 - \frac{1 - \Pi_3}{k_{p,z}} \right) \left( 1 - \frac{1 - \Pi_n}{k_{p,n}} \right), \quad (3.13)$$

где  $\Pi_3, \Pi_n$  – пустотность соответственно щебеночно-песчаной смеси заполнителей и наполнителя в виброуплотненном состоянии.

Расчет состава серного бетона по предлагаемой авторами методике сравнительно прост. Он заключается в определении плотности упаковки зерен щебеночно-песчаной смеси в виброуплотненном состоянии, а также в вычислении по гранулометрическому составу среднего диаметра частиц  $d_{cp}$ . В зависимости от  $d_{cp}$  интерполяцией вычисляют значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении (3.12). Определяют плотность упаковки частиц наполнителя в виброуплотненном состоянии. Далее для начального значения  $B$  рассчитывают значения  $k_{p,n}$  и  $k_{p,z}$  по формулам (3.11) и (3.12). Подставляя полученные значения в формулу (3.13), вычисляют содержание серы в таком составе. Затем изменяют  $V/S$  и снова определяют  $V_s/V_6$ . Вычисления повторяют до тех пор, пока значение  $V_s/V_6$  не будет минимально возможным. По значениям  $V_s/V_6, k_{p,n}$  и  $k_{p,z}$ , с учетом средней плотности заполнителей и наполнителей, рассчитывают состав серного бетона.

Однако предлагаемый метод расчета имеет ряд недостатков. Из анализа теоретической зависимости (3.13) следует, что минимальное содержание серы в бетоне достигается при значениях коэффициентов  $k_{p,n}$  и  $k_{p,z}$ , равных единице. При этом условии объемная доля серы будет минимально возможной и равна объему пустот сухой смеси заполнителей и наполнителей:  $V_s/V_6 = \Pi_n \cdot \Pi_3$ . Подставляя значения коэффициентов  $k_{p,n}$  и  $k_{p,z}$ , равные единице, в формулы (3.11) и (3.12) и решая их относительно параметра  $B$ , получаем следующие значения: из формулы (3.11)  $B \rightarrow \infty$  и из формулы (3.12)

$B = b^{-1}(1 - a) \ll \infty$ . Такое явное различие в значениях параметра  $B$  свидетельствует о принципиальных сложностях в определении минимальной объемной доли серы в бетоне. К недостаткам метода можно также отнести следующее: прочность серного бетона определяется прежде всего прочностью и содержанием серной мастики, а не одной серы в бетоне. Прочность серной мастики, в свою очередь, зависит от степени наполнения и удельной поверхности наполнителя (см. подразд. 2.5). При всех прочих равных условиях прочность серной мастики экстремально зависит от содержания наполнителя. При отклонении степени наполнения от оптимального значения прочность серной мастики снижается, что приводит к уменьшению прочности серного бетона.

Кроме того, данный способ не применим для определения начального состава бетонов специального назначения (радиационно-защитных, химически стойких и др.) на основе серы, так как для таких материалов основным критерием подбора является средняя плотность материала.

Рассматриваемые в данной работе серные композиционные материалы, в частности, предполагается использовать для сооружения экранов, предназначенных для защиты от ионизирующих излучений. Радиационно-защитные материалы, в том числе и композиционные материалы на основе серы, должны иметь [25]:

- 1) высокую среднюю плотность для более эффективной защиты от  $\gamma$ -излучений;
- 2) постоянство заданной плотности и однородности по всему контуру защиты;
- 3) высокое содержание тяжелых элементов для замедления быстрых нейтронов и вторичного  $\gamma$ -излучения;
- 4) неподверженность разрушению или ослаблению перед воздействием излучений;
- 5) конструктивную прочность и пространственную устойчивость;
- 6) минимальную усадку в процессе строительства защиты и в последующий период;
- 7) водо- и газонепроницаемость и т.д.

Кроме того, материалы, используемые для защиты от радиации, должны иметь высокий коэффициент плотности [23]. Он увеличивается при лучшем заполнении пор крупного заполнителя более мелким. Рассмотрим это на следующем примере. Сравним два зерновых состава  $A$  и  $B$  (рис. 3.5). По оси ординат отложены значения оптимальной плотности  $\rho_A$  для состава  $A$ ,  $\rho_B$  – для зернового состава  $B$ , а по оси абсцисс – возможные погрешности в дозировке компонентов ( $\pm 5\%$ ,  $\pm 10\%$  и т.д.).

Если имеются такие условия, которые гарантируют определенное ограничение погрешности (например не более 5 %), то зерновой состав  $A$ , безусловно, будет более оптимальным по сравнению с зерновым составом

*B*. Но, если в условиях строительной площадки не исключена возможность погрешностей в пределах 10...15%, уменьшение защитных свойств вследствие неоптимальности зернового состава будет более значительным. В этом случае предпочтителен зерновой состав *B*.

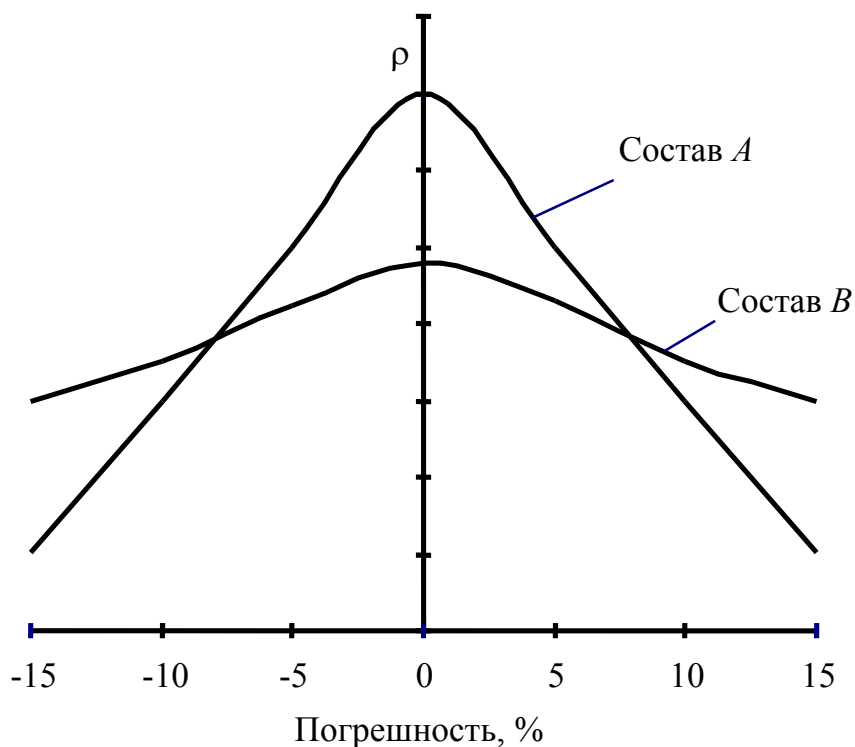


Рис. 3.5. Изменение средней плотности бетонной смеси в зависимости от погрешности дозирования компонентов

Для изготовления радиационно-защитных материалов, как правило, в качестве заполнителей и наполнителей используют материалы с высокой средней и истинной плотностью. Эффективность радиационно-защитных материалов повышается с увеличением объема, занимаемого заполнителями в бетоне.

Объемное содержание заполнителей, в свою очередь, зависит от многих факторов, и прежде всего от числа применяемых фракций, соотношения между количеством крупного и мелкого заполнителей, крупности заполнителей, соотношения диаметров зерен и т.д.

Далее рассмотрим влияние на объемное содержание заполнителей в бетоне количества фракций заполнителя, соотношения диаметров зерен и соотношения между количеством крупного и мелкого заполнителей.

### 3.3.2. Определение оптимального количества фракций заполнителей

Многие свойства бетона и бетонной смеси зависят от пустотности смеси заполнителей. При исследовании плотности упаковки частиц заполни-

теля используют различные теоретические модели: модель «фиктивного грунта», теорию графов, перколяционную модель, модель П.И. Боженова и т.д. [172, 180...182].

Оптимальное количество фракций заполнителя, определяемое этими моделями, различно. Так, из моделей «фиктивного грунта» и П.И. Боженова оно зависит от минимальной толщины бетонируемой конструкции или от расстояния «в свету» между стержнями арматурного каркаса. При использовании теории графов оптимальное количество фракций равно девяти, а в перколяционной модели – двум фракциям.

Авторами данной работы для определения оптимального количества фракций заполнителя была рассмотрена следующая модель упаковки частиц. Предположим, что объем  $V$  заполнен  $N$  частицами заполнителя, причем содержит  $n_1$  частиц первой фракции,  $n_2$  частиц второй фракции,  $n_3$  частиц третьей фракции, ...,  $n_m$  частиц  $m$ -й фракции. В процессе перемешивания плотность упаковки частиц изменяется. Каждое значение плотности упаковки частиц соответствует определенному расположению частиц заполнителя относительно друг друга. Каждое такое взаимное положение частиц будем называть состоянием системы  $N$  частиц. Общее количество состояний, в которых могут находиться  $N$  частиц, равно  $N!$ , а число состояний, при которых изменение положения частиц относительно друг друга не приводит к изменению плотности упаковки частиц, равно  $n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \times \dots \times n_m!$ . Отсюда число способов возможных размещений  $N$  частиц, при которых плотность упаковки частиц будет изменяться, равно:

$$N_k = \frac{N!}{n_1! \times n_2! \times n_3! \times \dots \times n_m!}. \quad (3.14)$$

Из всех возможных способов размещения  $N$  частиц только один соответствует принятой расчетной схеме расположения частиц в заполняемом объеме. Поэтому необходимо подбирать такой гранулометрический состав заполнителей, для которого значение  $N_k$  будет минимальным.

Для практических расчетов при количестве частиц  $N > 1000$  значение  $N! > e^{5912}$ , что создает определенные трудности при вычислении  $N_k$ . Поэтому для оценки эффективности зернового состава авторами данной работы предлагается использовать следующую зависимость:

$$k_{\text{эф}} = \left[ 1 - \frac{\ln(N_k)}{N} \right]. \quad (3.15)$$

Из выражения (3.15) видно, что для определения коэффициента эффективности зернового состава необходимо определить значения  $\ln(N_k)$  и  $N$ . Для этого требуются следующие исходные данные:

- 1) количество используемых фракций заполнителя  $m$ ;
- 2) средние  $\gamma_i$  и насыпные  $\rho_i$  плотности каждой фракции;

3) средний диаметр зерна  $d_i$  каждой фракции заполнителя.

По известным значениям  $\gamma_i$  и  $\rho_i$  вычисляются абсолютные объемы  $V_i$ , занимаемые каждой фракцией заполнителя. Расчет  $V_i$  производится по следующей схеме:

а) вычисление объема, занимаемого первой фракцией заполнителя, имеющей наибольшую крупность зерен:

$$V_1 = \frac{\rho_1}{\gamma_1} V_0,$$

где  $V_0$  – общий объем ( $V_0=1\text{м}^3$ );

б) определение объема, занимаемого второй по крупности фракцией заполнителя. Зерна второй фракции заполнителя располагаются в пустотах между зернами первой фракции. Поэтому объем, в котором будет располагаться вторая фракция, равен:

$$V'_\Pi = V_0 - V_1 = V_0 \left( 1 - \frac{\rho_1}{\gamma_1} \right),$$

где  $V'_\Pi$  – объем пустот, образующихся после заполнения первой фракцией заполнителя.

Объем, занимаемый второй фракцией, будет равен:

$$V_2 = \frac{\rho_2}{\gamma_2} V'_\Pi = \frac{\rho_2}{\gamma_2} V_0 \left( 1 - \frac{\rho_1}{\gamma_1} \right);$$

в) вычисление объема, занимаемого третьей фракцией заполнителя. Расчет производится аналогично вычислению абсолютного объема второй фракции заполнителя:

$$V_3 = \frac{\rho_3}{\gamma_3} V''_\Pi = \frac{\rho_3}{\gamma_3} V_0 \left( 1 - \frac{\rho_1}{\gamma_1} - \frac{\rho_2}{\gamma_2} \right);$$

г) вычисление  $V_i$  по изложенному алгоритму для четвертой, пятой, ... до  $m$ -й фракции заполнителя:

$$V_k = \frac{\rho_k}{\gamma_k} V'''\Pi = \frac{\rho_k}{\gamma_k} V_0 \left( 1 - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{\rho_i}{\gamma_i} \right), \quad k \in 1...m.$$

После вычисления  $V_i$  определяется количество частиц заполнителя каждой фракции:

$$N_i = \frac{6V_i}{\pi d_i^3}, \quad i \in 1...m.$$

Далее вычисляется значение  $N$  по формуле

$$N = \sum_{i=1}^m N_i.$$

Вычисление значения  $\ln(N_k)$  проводится по формуле

$$\ln N_k = \ln(N!) - \sum_i^m \ln(n_i!).$$

Значения логарифмов факториалов рассчитываются по формуле Стирлинга:

$$\ln(n_i!) = (n_i + 0,5) \ln n_i - n_i + \ln(\sqrt{2\pi}).$$

По значениям  $\ln(N_k)$  и  $N$  вычисляют коэффициент эффективности зернового состава  $k_{эф}$ .

В качестве примера приведем расчет  $k_{эф}$  для двухфракционной смеси заполнителей.

*Исходные данные:*

1) отношение  $\frac{\rho}{\gamma}$  для первой и второй фракций равно:  $\frac{\rho_1}{\gamma_1} = \frac{\rho_2}{\gamma_2} = 0,5$ ;

2) средний диаметр зерен первой фракции  $d_1$  равен 10 мм, а второй  $d_2 = 5$  мм.

#### *Расчет*

Определяем:

1) абсолютные объемы, занимаемые фракциями заполнителя:

✓ объем первой фракции

$$V_1 = \frac{\rho_1}{\gamma_1} V_0 = 0,5V_0;$$

✓ объем второй фракции

$$V_2 = \frac{\rho_2}{\gamma_2} V_0 \left(1 - \frac{\rho_1}{\gamma_1}\right) = 0,25V_0;$$

2) количество частиц каждой фракции:

✓ частиц первой фракции

$$N_1 = \frac{6V_1}{\pi d_1^3} = 955414;$$

✓ частиц второй фракции

$$N_2 = \frac{6V_2}{\pi d_2^3} = 3821656;$$

3) общее количество частиц заполнителя  $N$ :

$$N = N_1 + N_2 = 4777070;$$

4) логарифмы факториалов числа частиц. Вычисление производим по формуле Стирлинга:

$$\ln(N!) = 68691112,53;$$

$$\ln(N_1!) = 12200549,07;$$

$$\ln(N_2!) = 54100015,92;$$

5) значение  $\ln(N_k)$ :

$$\ln(N_k) = \ln(N!) - \ln(N_1!) - \ln(N_2!) = 2390547,536;$$

6) значение коэффициента эффективности зернового состава:

$$k_{\text{эф}} = \left[ 1 - \frac{\ln(N_k)}{N} \right] \cdot 100 = \left[ 1 - \frac{2390547,536}{4777070} \right] \cdot 100 = 50,04 \%$$

Результаты расчетов, произведенных для зерновых составов заполнителя ПМО, приведены на рис. 3.6 и 3.7.

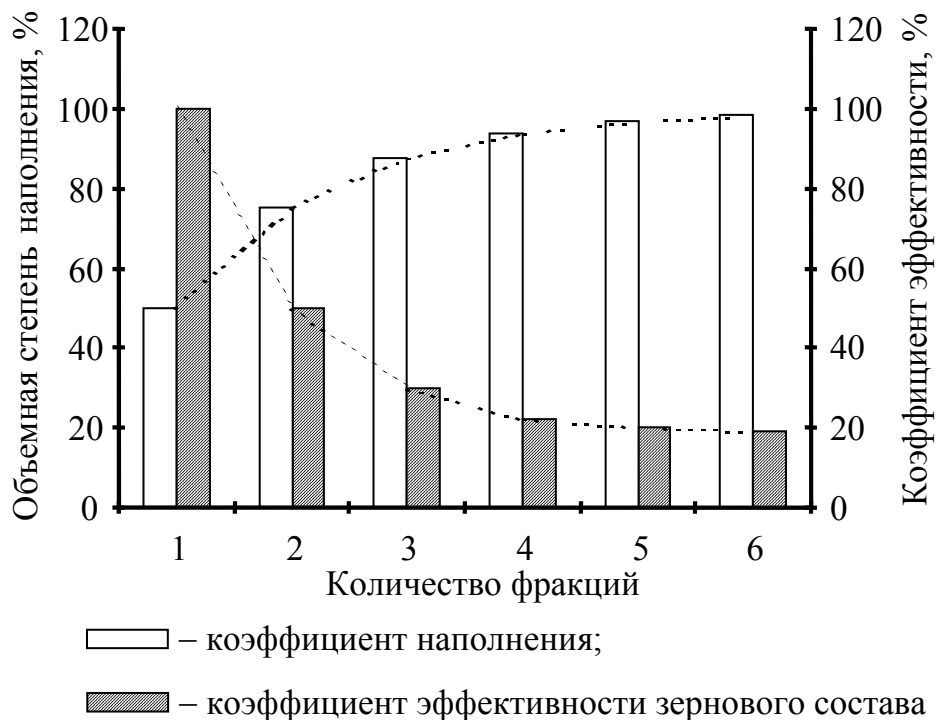


Рис. 3.6. Зависимость  $k_{\text{эф}}$  и объемной степени заполнения от числа применяемых фракций заполнителя

Как видно из рис. 3.6, с увеличением количества используемых фракций заполнителя коэффициент эффективности уменьшается, а коэффициент заполнения увеличивается. Причем интенсивность изменения коэффициентов зависит от числа применяемых фракций. Наиболее интенсивное



изменение значений коэффициентов эффективности и наполнения наблюдается при количестве используемых фракций  $m$ , равном 1...4. При этом коэффициент эффективности изменяется от 100 до 19 %, а коэффициент наполнения – от 50 до 93,75 %. Дальнейшее увеличение  $m$  не приводит к значительному изменению значений коэффициентов наполнения и эффективности зернового состава. Из рис. 3.6 видно также, что кривые изменения коэффициентов наполнения и эффективности зернового состава имеют точку пересечения при количестве используемых фракций заполнителя, равном двум. Смесь заполнителей с таким гранулометрическим составом заполняет  $\approx 70\%$  объема и характеризуется значением коэффициента  $k_{\text{эф}} \approx 50\%$ .

Расчеты показывают также, что коэффициент эффективности зернового состава зависит от соотношения диаметра зерен  $k$  применяемых фракций заполнителя (см. рис. 3.7). Как видно из данных, приведенных на этом рисунке, при  $k=2$  коэффициент  $k_{\text{эф}}$  значительно зависит от числа используемых фракций заполнителя. Так, для двухфракционной смеси  $k_{\text{эф}} \approx 50\%$ , а для трехфракционной –  $k_{\text{эф}} \approx 30\%$ . С увеличением соотношения диаметров зерен влияние количества используемых фракций уменьшается, и при  $k=8$  коэффициенты эффективности зернового состава для двух- и трехфракционных смесей имеют одинаковые значения.

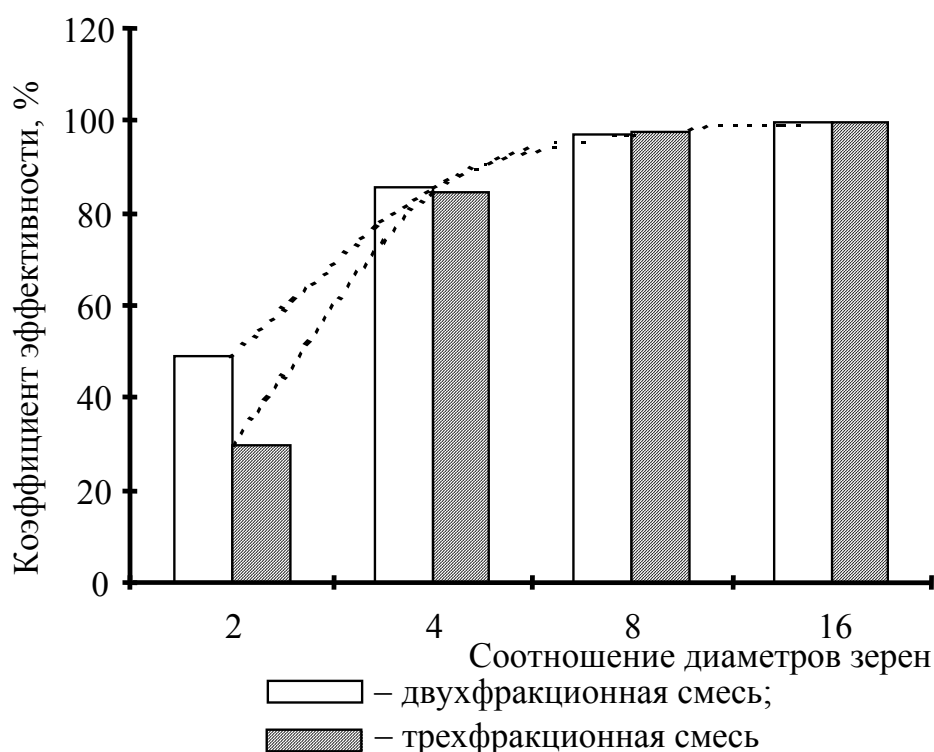


Рис. 3.7. Зависимость  $k_{\text{эф}}$  от соотношения диаметров зерен заполнителя

Из произведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

1) коэффициент эффективности зернового состава и степень наполнения композита зависят от количества используемых фракций заполнителя. Оптимальной является зерновая смесь, содержащая не более двух фракций заполнителя;

2) коэффициент эффективности зернового состава зависит от соотношения диаметров зерен заполнителя  $k$ . Он возрастает при увеличении соотношения диаметров зерен заполнителя и достигает предельного значения при  $k \geq 8$ .

Для подтверждения полученных теоретических результатов была проведена серия экспериментов по определению влияния количества фракций заполнителя и соотношения диаметров зерен на насыпную плотность зерновой смеси. В качестве заполнителей были использованы различные фракции заполнителя ПМО. Результаты проведенных экспериментов приведены на рис. 3.8 и 3.9.

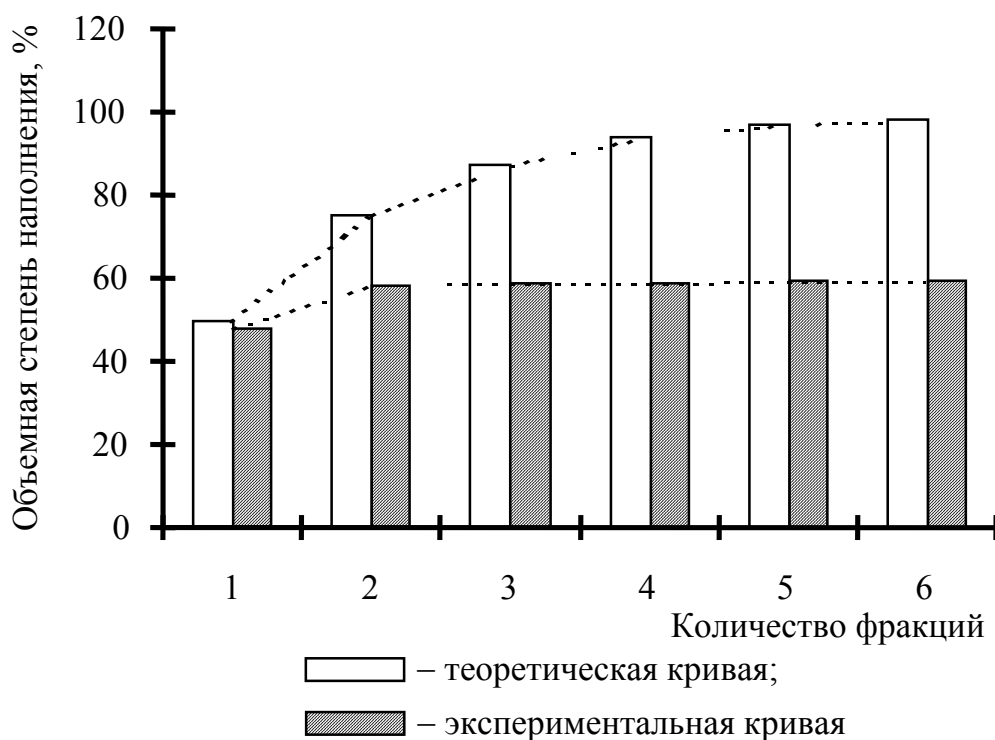


Рис. 3.8. Зависимость степени наполнения от числа используемых фракций заполнителя

Как видно из данных, представленных на рис. 3.8, экспериментально полученная кривая зависимости объемной степени наполнения от количества используемых фракций заполнителя значительно отличается от аналогичной теоретической зависимости. Это свидетельствует об ухудшении качества зерновой смеси с увеличением количества применяемых фракций заполнителя свыше двух. Так, увеличение числа фракций с 1 до 2 приводит к увеличению коэффициента наполнения с 48 до 58 % (экспериментальная кривая), а увеличение с 2 до 6 фракций – только с 58 до 58,5 %.

На рис. 3.9 представлены данные, характеризующие влияние соотношения диаметров зерен  $k$  и количества используемых фракций заполнителя. Как видно из этого рисунка, при  $k=2$  и  $k=4$  степень наполнения зависит от количества применяемых фракций заполнителя. Так, при  $k=4$  коэффициент наполнения для двухфракционной смеси равен 58 %, а для трехфракционной – 62 %. Увеличение соотношения  $k$  приводит к уменьшению влияния количества используемых фракций заполнителя. Например, при  $k=8$  разница между коэффициентами наполнения для трех- и двухфракционных смесей составляет 0,5%, а при  $k=16$  – только 0,25 %.

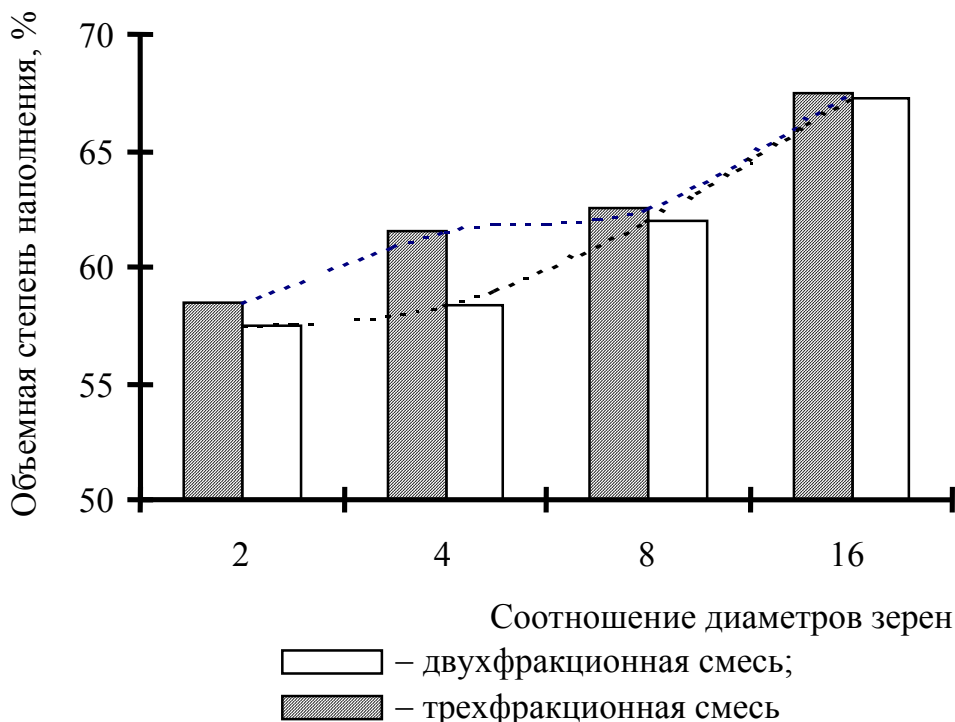


Рис. 3.9. Зависимость степени наполнения от соотношения диаметров зерен заполнителя

Таким образом, полученные экспериментальные данные полностью подтверждают сделанные теоретические выводы.

### 3.3.3. Выбор соотношения между мелким и крупным заполнителями

Одним из основных факторов, определяющих высокое качество таких композиционных материалов, как бетон, является правильный выбор соотношения между мелким и крупным заполнителями:

$$r = \frac{M_{\text{мл.з.}}}{M_{\text{кр.з.}}},$$

где  $M_{\text{мл.з.}}$ ,  $M_{\text{кр.з.}}$  – масса мелкого и крупного заполнителя, соответственно.

При определенном значении  $r$  подвижность бетонной смеси и прочность бетона достигают максимального значения, причем максимум прочности соответствует бетонной смеси с наилучшей подвижностью, так как при прочих равных условиях такая бетонная смесь укладывается наиболее плотно.

Подвижность серобетонной смеси зависит от многих факторов: содержания серной мастики, пластифицирующих добавок, количества и дисперсности заполнителей, технологии изготовления, способа укладки и др. При прочих равных условиях подвижность бетонной смеси будет определяться главным образом содержанием серной мастики и общей площадью поверхности смеси заполнителей, то есть соотношением  $r$ .

При определенном содержании серной мастики ее влияние на подвижность бетонной смеси будет зависеть от толщины прослоек между зернами заполнителя. Минимальной подвижностью будет обладать бетонная смесь, содержание серной мастики в которой равно объему пустот смеси заполнителей. При этом толщина прослойки мастики между зернами заполнителя будет стремиться к нулю. С увеличением содержания мастики толщина прослойки, а следовательно, подвижность и удобоукладываемость бетонной смеси возрастают.

Из изложенного следует, что одним из основных факторов, оказывающих значительное влияние на реологические свойства бетонной смеси и свойства затвердевшего бетона, является толщина прослойки серной мастики между зернами заполнителя. Толщина прослойки, в свою очередь, зависит от объема мастики в бетоне и общей поверхности смеси заполнителей:

$$h_{\text{см}} = \frac{V_{\text{см}}}{S_3}, \quad (3.16)$$

где  $V_{\text{см}}$  – объем мастики в бетоне;  $S_3$  – общая площадь поверхности смеси заполнителей.

Объем мастики в  $1 \text{ м}^3$  бетонной смеси будет равен разности между объемом бетонной смеси и объемом, занимаемым смесью заполнителей  $V_{\text{см.з}}$ :

$$V_{\text{см}} = 1 - V_{\text{см.з}}. \quad (3.17)$$

Объем, занимаемый заполнителями, равен сумме абсолютных объемов мелкого и крупного заполнителей:

$$V_{\text{см.з}} = \frac{M_{\text{кр.з}}}{\rho_{\text{кр.з}}} + \frac{M_{\text{мз.з}}}{\rho_{\text{мз.з}}} = M_{\text{кр.з}} \left( \frac{1}{\rho_{\text{кр.з}}} + \frac{r}{\rho_{\text{мз.з}}} \right), \quad (3.18)$$

где  $\rho_{\text{кр.з}}$ ,  $\rho_{\text{мз.з}}$  – средняя плотность материала заполнителя.

Масса крупного заполнителя с учетом коэффициента раздвижки зерен крупного заполнителя  $\alpha$  будет равна:

$$M_{\text{кр.з}} = \frac{\rho_{\text{н}}}{\alpha}, \quad (3.19)$$

где  $\rho_{\text{н}}$  – насыпная плотность крупного заполнителя.

Подставив выражение (3.19) в (3.18) и далее в формулу (3.17), получим:

$$V_{\text{см}} = 1 - \frac{\rho_{\text{н}}}{\alpha} \left( \frac{1}{\rho_{\text{кр.з}}} + \frac{r}{\rho_{\text{мл.з}}} \right); \quad (3.20)$$

при  $\rho = \rho_{\text{кр.з}} = \rho_{\text{мл.з}}$

$$V_{\text{см}} = 1 - \frac{\rho_{\text{н}}}{\alpha \cdot \rho} (1 + r). \quad (3.21)$$

Общая площадь поверхности смеси заполнителей равна:

$$S_3 = S_{\text{кр.з}} M_{\text{кр.з}} + S_{\text{мл.з}} M_{\text{мл.з}} = \frac{\rho_{\text{н}}}{\alpha} (S_{\text{кр.з}} + S_{\text{мл.з}} \cdot r), \quad (3.22)$$

где  $S_{\text{кр.з}}$ ,  $S_{\text{мл.з}}$  – удельные поверхности соответственно крупного и мелкого заполнителей.

Подставив выражения (3.21) и (3.22) в формулу (3.16), получим зависимость толщины слоя серной мастики от содержания и параметров заполнителей:

$$h_{\text{см}} = \frac{1 - \frac{\rho_{\text{н}}}{\alpha \cdot \rho} (1 + r)}{\frac{\rho_{\text{н}}}{\alpha} (S_{\text{кр.з}} + S_{\text{мл.з}} \cdot r)}. \quad (3.23)$$

Наилучшая удобоукладываемость бетонной смеси соответствует максимальной толщине серной мастики между зернами заполнителя при соответствующих его характеристиках ( $S_{\text{кр.з}}$ ,  $S_{\text{мл.з}}$ ,  $\rho_{\text{н}}$ ,  $\rho_{\text{кр.з}}$ ,  $\rho_{\text{мл.з}}$ ) и содержанию в серобетонной смеси. Как показали многочисленные исследования, оптимальная толщина мастики  $h_{\text{см}}$ , при которой бетонная смесь имеет наилучшую подвижность, равна:

$$h_{\text{см}} = n_{\text{сл}} (d_f + h_s), \quad (3.24)$$

где  $d_f$  – диаметр частицы наполнителя;  $h_s$  – толщина слоя серы между частицами наполнителя;  $n_{\text{сл}}$  – количество слоев серной мастики ( $n_{\text{сл}} = 1 \dots 3$ ).

Подставив выражение (3.24) в формулу (3.23) и решив полученное уравнение относительно  $r$ , получим:

$$r = \frac{1 - n_{\text{сл}}(d_f + h_s) \frac{\rho_{\text{н}}}{\alpha} S_{\text{кр.з}} - \frac{\rho_{\text{кр.з}}}{\alpha \cdot \rho}}{n_{\text{сл}}(d_f + h_s) \frac{\rho_{\text{н}}}{\alpha} S_{\text{мл.з}} + \frac{\rho_{\text{кр.з}}}{\alpha \cdot \rho}}. \quad (3.25)$$

Уравнение (3.25) позволяет ориентировочно рассчитать оптимальные значения  $r$  в зависимости от параметров заполнителей и коэффициента раздвижки зерен крупного заполнителя. На рис. 3.10 и 3.11 приведены графики зависимости  $r$  от  $\alpha$  и  $\Pi$ .

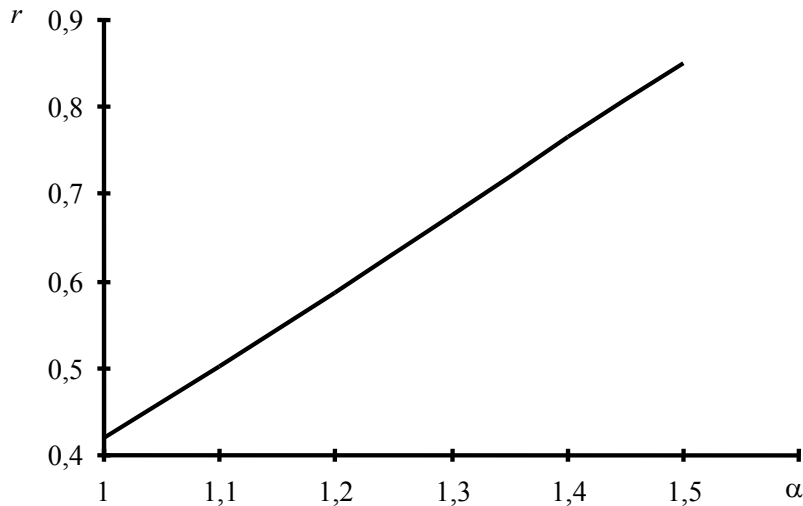


Рис. 3.10. Зависимость  $r$  от коэффициента раздвижки зерен крупного заполнителя  $\alpha$

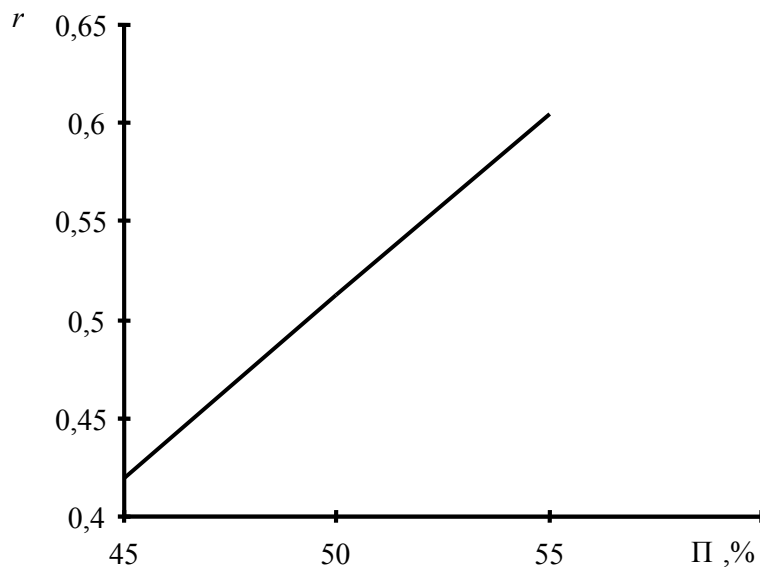


Рис. 3.11. Зависимость  $r$  от коэффициента пустотности крупного заполнителя  $\Pi$

Как видно из представленных графиков, оптимальные значения  $r$  линейно возрастают с увеличением коэффициента раздвижки зерен  $\alpha$  и пустотности крупного заполнителя  $\Pi$ .

При содержании мастики выше оптимальной концентрации бетонная смесь подвержена расслаиванию. Для предотвращения этого явления, которое можно наблюдать как во время транспортировки, так и в период схватывания бетонной смеси, необходимо увеличить площадь поверхности смеси заполнителей. Это достигается в первую очередь за счет увеличения расхода мелкого заполнителя, а следовательно,  $r$ . Увеличение расхода мелкого заполнителя, в свою очередь, приводит к увеличению значения коэффициента  $\alpha$ . При использовании крупного заполнителя с более высокой пустотностью соотношение  $r$  также увеличивается. Это можно объяснить увеличением абсолютного объема мелкого заполнителя в бетонной смеси.

Для подтверждения правильности расчета  $r$  по формуле (3.25) авторами был проведен эксперимент по определению коэффициента раствооротделения серобетонной смеси. В качестве заполнителей были использованы фракции ПМО. Полученные результаты представлены на рис. 3.12.

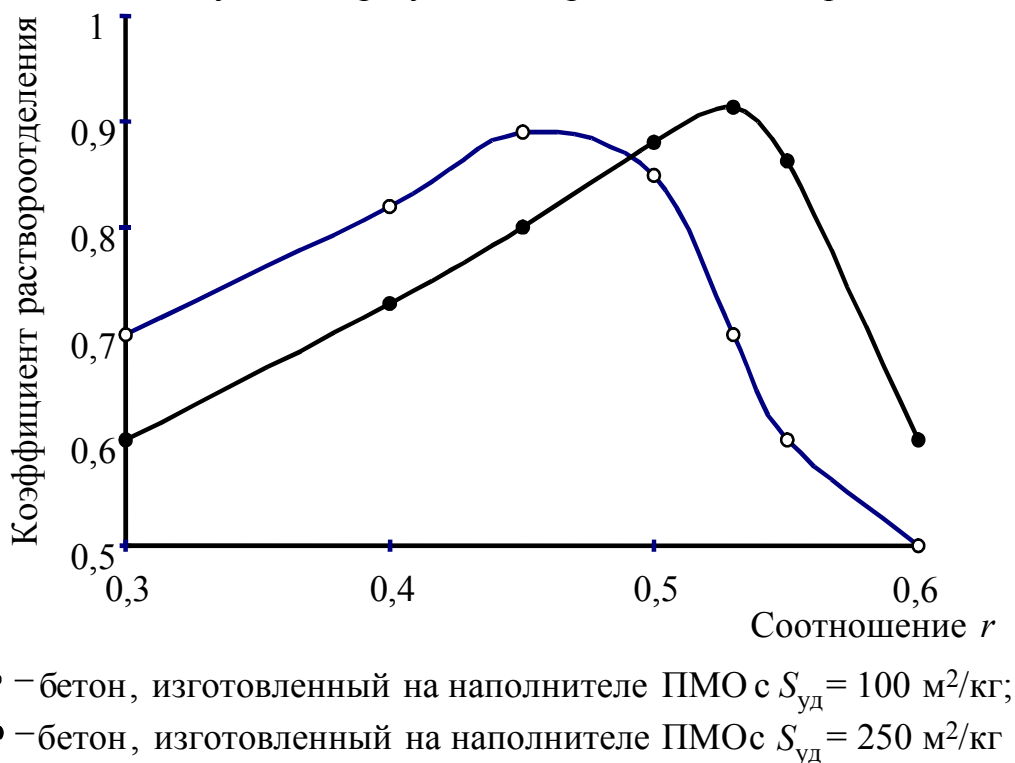


Рис. 3.12. Зависимость коэффициента раствооротделения от  $r$

Как видно из рис. 3.12, коэффициент раствооротделения зависит от удельной поверхности наполнителя и соотношения  $r$ . При использовании заполнителя с одинаковой крупностью зерен значения  $r$  и коэффициента раствооротделения увеличиваются с ростом удельной поверхности используемого наполнителя. Из сопоставления экспериментальных данных (см. рис. 3.12) и расчетных значений (табл. 3.3) следует, что вычисляемые по формуле (3.25) значения  $r$  хорошо коррелируются с экспериментальными данными.

Таблица 3.3

Расчетные и экспериментальные значения  $r$ 

Состав бетона	Значение соотношения $r$	
	экспериментальное	теоретическое
Бетон, изготовленный на наполнителе с $S_{уд}=100 \text{ м}^2/\text{кг}$	0,45	0,47
Бетон, изготовленный на наполнителе с $S_{уд}=250 \text{ м}^2/\text{кг}$	0,53	0,55

Таким образом, использование формулы (3.25) позволяет значительно снизить объем необходимых экспериментов и значительно ускорить определение оптимального значения  $r$ .

### 3.3.4. Порядок расчета состава серного бетона

Основной целью применения радиационно-защитных композиционных материалов является ослабление до безопасного уровня дозы ионизирующего излучения. Такие материалы и конструкции на их основе должны удовлетворять требованиям, которые подробно изложены в открытой печати [25]. Кроме удовлетворения этих требований, конструкции защиты должны обеспечивать требуемый уровень ослабления излучения при некоторой фиксированной (минимальной) толщине конструкции  $x_0$  (стенки контейнеров, бункеров, хранилищ и т.д.). Требуемая кратность ослабления может быть достигнута только при создании материала с определенным химическим составом (см. подразд. 2.1). Как известно, наилучшие радиационно-защитные свойства имеют материалы с оптимальным сочетанием количества легких и тяжелых элементов. От химического состава материала и энергии излучения  $E_i$  зависит значение интегрального показателя, характеризующего интенсивность ослабления потока ионизирующего излучения, – коэффициента линейного ослабления  $\bar{\mu}(E)$ :

$$\bar{\mu}(E) = \sum_j^n \mu(E_j) = \rho_k \sum_j^n \left[ a_j \sum_i^m \frac{P_i}{100} \mu_m^i(E_j) \right], \quad (3.26)$$

где  $\bar{\mu}(E_j)$  – коэффициент линейного ослабления излучения с энергией  $E_j$ ;  $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots, E_n$  – энергетический спектр излучения;  $a_j$  – доля в энергетическом спектре квантов с энергией  $E_j$ ;  $P_i$  – содержание  $i$ -го элемента, %;  $1 \dots m$  – элементарный химический состав;  $\mu_m^i(E_j)$  – массовый коэффициент ослабления излучения с энергией  $E_j$  для  $i$ -го элемента;  $\rho_k$  – средняя плотность композиционного материала.



Коэффициент  $\bar{\mu}(E)$  связан с энергией излучения и толщиной защитного слоя законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$E = E_0 e^{-\bar{\mu}(E)x_0}, \quad (3.27)$$

где  $E_0$  – энергия, испускаемая источником излучения;  $E$  – энергия излучения за слоем защиты.

По физическому смыслу энергия излучения совпадает с дозой излучения, и для полиэнергетического потока можно записать:

$$\begin{aligned} E_0 &\equiv D_0 = \sum_i^n E_i^0 = \sum_i^n N_i^0 e_i; \\ E &\equiv D = \sum_i^n E_i = \sum_i^n N_i e_i, \end{aligned} \quad (3.28)$$

где  $D_0$ ,  $D$  – дозы до и после слоя защиты;  $N_i^0$ ,  $N_i$  – количество  $\gamma$ -квантов до и после слоя защиты;  $e_i$  – энергия  $\gamma$ -кванта.

Используя закон (3.27), приведем выражение (3.28) к виду:

$$\begin{aligned} D_0 &= \sum_i^n E_i^0; \\ D &= \sum_i^n E_i^0 e^{-\mu(E_i)x_0}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

С учетом уравнения (3.26) для  $D$  запишем:

$$D = \sum_i^n E_i^0 \exp \left[ -\rho_k x_0 \sum_i^m \frac{P_i}{100} \mu_m^i(E_i) \right]. \quad (3.30)$$

При заданных значениях  $D_0$ ,  $D$ ,  $x_0$  и известном химическом составе из выражения (3.30) вычисляем  $\rho_k$ . Необходимо отметить, что замена  $\rho_k$  на

$$\rho_k = \sum_i^m \frac{N_i}{N_A} M_i$$

(где  $N_i$  – количество атомов  $i$ -го элемента;  $M_i$  – молекулярная масса  $i$ -го элемента;  $N_A$  – постоянная Авогадро) нецелесообразна, так как компоненты композиционного материала могут содержать одинаковые химические элементы. Это значительно затруднит определение содержания компонентов материала.

Решить уравнение (3.30) относительно  $\rho_k$  аналитически трудно. Однако это выражение решается численными методами. После вычисления значения  $\rho_k$  можно определить состав радиационно-защитного композиционного материала.

Предлагаемый способ подбора состава радиационно-защитного серного бетона основывается на методе абсолютных объемов. Для серного бетона уравнение абсолютных объемов можно записать в виде:

$$\frac{M_s}{\rho_s} + \frac{M_f}{\rho_f} + \frac{M_{\text{зап}}}{\rho_{\text{зап}}} = 1,$$

где  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $M_{\text{зап}}$  – расходы соответственно серы, наполнителя и заполнителей;  $\rho_s$ ,  $\rho_f$ ,  $\rho_{\text{зап}}$  – плотности соответственно серы, наполнителя и заполнителей.

Сумма абсолютных объемов серы и наполнителя равна объему серной мастики в бетоне, содержание которой должно быть достаточным для обеспечения максимальной плотности и прочности бетона. Для определения объемной доли серной мастики при заданной средней плотности бетона авторами данной работы предложена следующая теоретическая зависимость:

$$v_{\text{см}} = \frac{\rho_{\text{зап}} - \rho_{\text{б}}}{\rho_{\text{зап}} - \rho_s - v_f(\rho_f - \rho_s)}, \quad (3.31)$$

где  $\rho_{\text{б}}$  – проектируемая плотность бетона;  $v_f$  – оптимальная объемная степень наполнения серной мастики.

После определения объемной доли серной мастики вычисляют расходы серы и наполнителя:

$$M_f = v_{\text{см}} \cdot v_f \cdot V_{\text{бс}} \cdot \rho_f; \quad (3.32)$$

$$M_s = v_{\text{см}} \left( 1 - \frac{M_f}{V_{\text{бс}} \cdot \rho_f} \right) \cdot V_{\text{бс}} \cdot \rho_s, \quad (3.33)$$

где  $V_{\text{бс}}$  – объем замеса бетона ( $V_{\text{бс}} = 1 \text{ м}^3$ ).

Крупный заполнитель образует в структуре бетона жесткий каркас, который определяет как свойства бетонной смеси, так и свойства затвердевшего материала. Расход крупного заполнителя регулируют величиной коэффициента раздвижки зерен крупного заполнителя  $\alpha$ . Для вычисления значения  $\alpha$  предлагается использовать следующую зависимость:

$$\alpha = \left[ \frac{d_{\text{кр.з}} + \psi(d_{\text{мл.з}} + n_{\text{см}} d_t)}{d_{\text{кр.з}}} \right]^3, \quad (3.34)$$

где  $d_{\text{кр.з}}$ ,  $d_{\text{мл.з}}$  – средние диаметры зерен крупного и мелкого заполнителей;  $d_t$  – диаметр частицы наполнителя, окруженной слоем серы толщиной  $h_s$ ;  $\psi = 0,5 \cdot n_{\text{мз}}$ ;  $n_{\text{мз}}$  – число частиц мелкого заполнителя, располагающихся между зернами крупного заполнителя (в первом приближении можно принять  $n_{\text{мз}} = 1$ );  $n_{\text{см}}$  – количество слоев серной мастики толщиной  $d_t$  вокруг зерна мелкого заполнителя.

Средний диаметр зерна заполнителя равен [180]:

$$d_{\text{зап}} = \frac{2d_{\text{max}}d_{\text{min}}}{d_{\text{max}} + d_{\text{min}}}, \quad (3.35)$$

где  $d_{\text{max}}$ ,  $d_{\text{min}}$  – максимальный и минимальный диаметры зерна заполнителя.

Диаметр частицы наполнителя, окруженной слоем серы, толщиной  $h_s$  равен:

$$d_t = d_f + 2h_s, \quad (3.36)$$

где  $d_f$  – диаметр частицы наполнителя;  $h_s$  – толщина слоя серы.

Диаметр частицы наполнителя равен:

$$d_f = \frac{6}{S_{\text{уд}}\rho_f}, \quad (3.37)$$

где  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность наполнителя,

а толщина слоя серы

$$h_s = \frac{1 - v_f}{v_f S_{\text{уд}} \rho_f}. \quad (3.38)$$

Определив по зависимости (3.34) значение коэффициента раздвижки зерен крупного заполнителя, по формулам (3.39) и (3.40) находят расходы крупного и мелкого заполнителей:

$$M_{\text{кр.з}} = \frac{(1 - v_{\text{см}})V_{\text{бс}}\rho_{\text{кр.з}}\rho_{\text{мл.з}}}{r\rho_{\text{кр.з}} + \rho_{\text{мл.з}}}; \quad (3.39)$$

$$M_{\text{мл.з}} = \frac{(1 - v_{\text{см}})V_{\text{бс}}r\rho_{\text{кр.з}}\rho_{\text{мл.з}}}{r\rho_{\text{кр.з}} + \rho_{\text{мл.з}}}, \quad (3.40)$$

где  $\rho_{\text{кр.з}}$ ,  $\rho_{\text{мл.з}}$  – средние плотности соответственно крупного и мелкого заполнителей;  $r$  – соотношение (по массе) между мелким и крупным заполнителями.

Таким образом, порядок определения начального состава серного бетона следующий. По формуле (3.31) рассчитывают, в зависимости от проектируемой средней плотности бетона, объемную долю серной мастики. Затем по зависимостям (3.32) и (3.33) вычисляют расходы серы и наполнителя. Далее, по формуле (3.34) с использованием зависимостей (3.35)...(3.38) рассчитывают коэффициент раздвижки зерен крупного заполнителя. По формулам (3.39) и (3.40) находят расходы крупного и мелкого заполнителей.

**Пример.** Рассчитать состав радиационно-защитного серного бетона, предназначенного для изготовления ограждающих конструкций контейнеров для транспортировки радиоактивных отходов. Для изготовления бетона в качестве наполнителя и заполнителя использовать соответственно ба-

рит и металлическую дробь диаметром 5 мм, в качестве вяжущего вещества – модифицированное серное связующее.

Источник ионизирующего излучения имеет следующие основные характеристики:

1. Энергетический спектр источника  $\gamma$ -излучения (табл. 3.4).

Т а б л и ц а 3 . 4

Энергетический спектр источника  $\gamma$ -излучения

$E_i$ , МэВ	Доля, %	$E_i$ , МэВ	Доля, %	$E_i$ , МэВ	Доля, %
0,201	0,4	0,316	82,7	0,58	4,4
0,206	3,4	0,374	0,7	0,604	8,2
0,283	0,3	0,416	0,8	0,612	5,3
0,296	29,6	0,468	47,0	0,884	0,3
0,308	30,7	0,484	2,9	1,062	0,05

2. Активность источника  $3,7 \cdot 10^{12}$  Бк (100 Ки).

3. Доза радиации на внешней поверхности контейнера не должна превышать  $3,05 \cdot 10^{-10}$  Гр (90 мкР).

4. Толщина стенок контейнера не более 300 мм.

*Расчет*

1. По энергетическому спектру определяют наиболее интенсивные пучки  $\gamma$ -излучения, которые вносят наибольший вклад в радиационную нагрузку на материал защиты (табл. 3.5), и рассчитывают количество энергии (дозу), выделяемой источником.

Т а б л и ц а 3 . 5

Результаты расчета показателей энергетического спектра источника

$E_i$ , МэВ	Количество фотонов $N_i \cdot 10^{-10}$	Энергия пучка $E_i \cdot 10^4$ Гр	Интенсивность пучка $I_i \cdot 10^6$ Гр
0,201	1,48	4,76	7,04
0,206	12,6	41,46	521,61
0,283	1,11	5,03	5,58
<b>0,296</b>	<b>110</b>	<b>518,69</b>	<b>56806,57</b>
<b>0,308</b>	<b>114</b>	<b>559,77</b>	<b>63584,45</b>
<b>0,316</b>	<b>306</b>	<b>1547,09</b>	<b>473392,67</b>
0,374	2,59	15,50	40,14
0,416	2,96	19,70	58,32
<b>0,468</b>	<b>174</b>	<b>1302,16</b>	<b>226446,18</b>
0,484	10,7	83,09	891,59
<b>0,58</b>	<b>16,3</b>	<b>151,08</b>	<b>2459,56</b>
<b>0,604</b>	<b>30,3</b>	<b>293,21</b>	<b>8895,86</b>
<b>0,612</b>	<b>19,6</b>	<b>192,02</b>	<b>3765,53</b>
0,884	11,1	15,70	17,43
1,062	0,18	3,14	0,58

Количество энергии, выделяемой источником в единицу времени, находят по формуле

$$E_0 \equiv D_0 = \sum_i^n E_i,$$

где  $E_i$  – энергия энергетического пучка в спектре 1... $n$ .

По данным табл. 3.5 энергия, выделяемая источником, равна:

$$E_0 \equiv D_0 = \sum_i^n E_i = 0,475 \text{ Гр/с.}$$

2. Определяют зависимость коэффициента ослабления от химического состава материала и энергии  $\gamma$ -излучения. Для этого принимают: в качестве наполнителя использовать барит с удельной поверхностью  $250 \text{ м}^2/\text{кг}$ , а в качестве заполнителя – металлическую дробь. Объемное содержание барита соответствует получению мастики с требуемыми реологическими свойствами, а объемное содержание должно быть не менее металлической дроби 50...55 %. Результаты расчета линейного коэффициента ослабления  $\gamma$ -излучения радиационно-защитного серного бетона представлены на рис. 3.13.

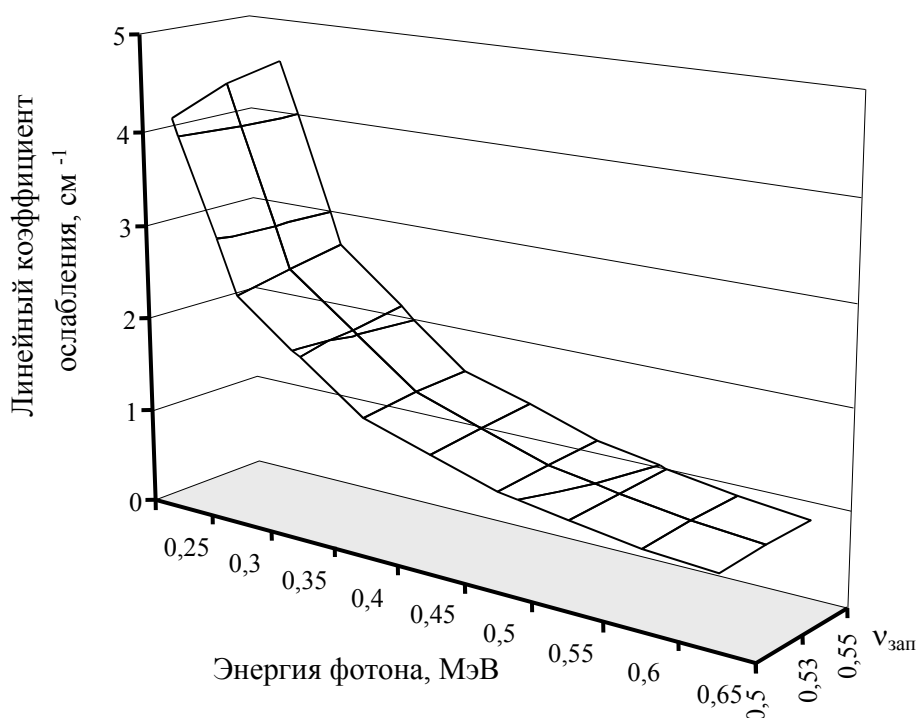


Рис. 3.13. Зависимость линейного коэффициента ослабления  $\gamma$ -излучения радиационно-защитного серного бетона от энергии фотонов и содержания крупного заполнителя

По данным, приведенным на рис. 3.13, для выделенных энергетических пучков рассчитывают толщины защитных слоев (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Зависимость толщины слоев защитного бетона (см) от энергии фотонов и содержания крупного заполнителя

$E_i$ , МэВ	Объемная доля крупного заполнителя, %		
	$v_{\text{зап}}=0,5$	$v_{\text{зап}}=0,53$	$v_{\text{зап}}=0,55$
0,296	9,5	9,0	8,7
0,308	10,4	9,9	9,6
0,316	11,2	10,7	10,3
0,468	22,0	20,9	20,4
0,58	27,1	26,2	25,3
0,604	29,6	28,2	27,6
0,612	29,4	28,0	27,4

Примечание. Расчет толщины слоя защиты производили по формуле  $h = h_{1/2} + \frac{1}{\mu} \ln \left( \frac{B_D D_0}{D} \right)$ , где  $h_{1/2}$  – толщина половинного ослабления;  $\mu$  – линейный коэффициент ослабления бетона;  $D_0$ ,  $D$  – дозы излучения до и после слоя защиты;  $B_D$  – дозовый фактор накопления.

Из табл. 3.6 видно, что для обеспечения требования по толщине защитной конструкции контейнера объемное содержание крупного заполнителя в серном радиационно-защитном бетоне не должно быть менее 50%. Дальнейшее увеличение количества крупного заполнителя не приводит к значительному снижению толщины слоя защиты. Поэтому принимаем объемную долю крупного заполнителя (металлической дроби)  $v_{\text{зап}}=0,5$ . Средняя плотность серного бетона при данном содержании металлической дроби равна 7100 кг/м<sup>3</sup>.

3. Рассчитывают расходы компонентов серного бетона.

3.1. Определяют объемную долю серной мастики по формуле (3.31):

$$v_{\text{см}} = \frac{\rho_{\text{зап}} - \rho_{\text{б}}}{\rho_{\text{зап}} - \rho_s - v_f(\rho_f - \rho_s)} = \frac{11340 - 7100}{11340 - 2070 - 0,35 \cdot (4340 - 2070)} = 0,5.$$

3.2. Вычисляют расходы наполнителя (барита) и серы по формулам (3.32) и (3.33):

$$M_f = v_{\text{см}} \cdot v_f \cdot V_{\text{бс}} \cdot \rho_f = 0,5 \cdot 0,35 \cdot 1 \cdot 4340 = 760 \text{ кг/м}^3;$$

$$M_s = v_{\text{см}} \cdot \left( 1 - \frac{M_f}{V_{\text{бс}} \cdot \rho_f} \right) \cdot V_{\text{бс}} \cdot \rho_s = 0,5 \cdot \left( 1 - \frac{760}{1 \cdot 4340} \right) \cdot 1 \cdot 2070 = 673 \text{ кг/м}^3.$$

3.3. Находят с помощью формул (3.34)...(3.38) коэффициент раздвижки крупного заполнителя:

✓ диаметр частиц крупного заполнителя  $d_{\text{кр.з}} = 5$  мм;

✓ толщина прослойки серы  $h_s = \frac{1 - v_f}{v_f S_{уд} \rho_f} = \frac{1 - 0,35}{0,35 \cdot 250 \cdot 4340} = 1,71$  мкм;

✓ диаметр частицы наполнителя, окруженной слоем серы, толщиной  $h_s$ :  $d_t = d_f + 2h_s = \frac{6}{S_{уд} \rho_f} + 2h_s = \frac{6}{250 \cdot 4340} + 2 \cdot 1,71 = 8,95$  мкм;

✓ для предварительного вычисления значения  $\alpha$  принимаем  $n_{см} = 3$ ,  $\psi = 1$ ;

$$\alpha = \left[ \frac{d_{кр.з} + \psi(d_{мл.з} + n_{см} d_t)}{d_{кр.з}} \right]^3 = \left[ \frac{5 + 1 \cdot (0 + 3 \cdot 8,95 \cdot 10^{-3})}{5} \right]^3 \approx 1.$$

3.4. Вычисляют расход крупного заполнителя:

$$M_{кр.з} = \frac{(1 - v_{см}) V_{бс} \rho_{кр.з} \rho_{мл.з}}{r \rho_{кр.з} + \rho_{мл.з}} = \frac{(1 - 0,5) \cdot 1 \cdot 11340}{1 + 0} = 5670 \text{ кг/м}^3,$$

где  $r=0$ , так как мелкий заполнитель отсутствует.

Рассчитанный по предлагаемому методу начальный состав радиационно-защитного серного бетона приведен в табл. 3.7.

Т а б л и ц а 3.7

Состав радиационно-защитного серного бетона

Наименование компонента	Расход компонентов на 1 м <sup>3</sup> , кг	Массовая доля компонента, %
Сера	673	9,47
Барит ( $S_{уд} = 250 \text{ м}^2/\text{кг}$ )	760	10,70
Металлическая дробь	5670	79,83

Теоретическая средняя плотность радиационно-защитного бетона рассчитанного состава равна  $7100 \text{ кг/м}^3$ .

### 3.3.5. Экспериментальная проверка состава бетона

Целью экспериментальной проверки является сопоставление свойств изготовленных бетонной смеси и бетона с заданными параметрами. Если их свойства отличаются от заданных значений, то проводят корректировку состава бетона. Обычно уточнение состава выполняют с помощью коэффициента уплотнения  $k_{уп}$ , который характеризует степень отклонения средней плотности изготовленного образца бетона от его теоретической средней плотности [47]. При значении  $k_{уп} < 0,98$  осуществляют коррекци-

ровку состава. Для этого устанавливают фактический объем полученной бетонной смеси [47]:

$$V_{\phi} = \frac{M_{\text{бс}}}{k_{\text{уп}} \rho_{\text{бс}}^{\text{п}}},$$

где  $M_{\text{бс}}$  – масса бетонной смеси.

Далее, зная объем полученной бетонной смеси и расход материалов на пробный замес, определяют фактический расход материалов на 1 м<sup>3</sup> бетона.

Использование  $k_{\text{уп}}$  позволяет установить оптимальный расход компонентов на 1 м<sup>3</sup> бетона при выбранном способе формирования изделий. Однако коэффициент уплотнения не позволяет определить влияние на структуру бетонной смеси и бетона динамических воздействий. При определенных условиях в процессе формирования бетонная смесь может расслоиться, что приведет к значительному снижению физико-механических свойств бетона. Параметром, характеризующим связанность бетонной смеси при динамических воздействиях, является коэффициент раствороотделения, который находят путем сопоставления содержания растворной составляющей бетонной смеси в нижней и верхней частях свежесформованного образца с геометрическими размерами 200×200×200 мм [183]. Однако определение коэффициента раствороотделения серных бетонов по методике, изложенной в работе [183], в силу специфических свойств серного вяжущего затруднительно. Поэтому авторами данной работы был разработан и опробован метод определения коэффициента раствороотделения серных бетонов. Сущность предлагаемого метода заключается в следующем. После формирования образец серного бетона охлаждают до температуры окружающей среды и вычисляют его среднюю плотность. Затем разделяют образец на две части. Причем линия разреза должна проходить параллельно поверхности формирования и находиться от нее на расстоянии, равном  $0,5h$  (где  $h$  – высота образца). Далее находят средние плотности верхней и нижней половинок образца и рассчитывают коэффициент раствороотделения по формуле

$$k_{\text{р}} = \frac{\rho_{\text{б}}^{\text{I}}}{\rho_{\text{б}}^{\text{II}}}, \quad (3.41)$$

где  $\rho_{\text{б}}^{\text{I}}$  и  $\rho_{\text{б}}^{\text{II}}$  – средние плотности соответственно верхней и нижней половинок образца серобетона.

Если значение  $k_{\text{р}} < 1$ , то проводят корректировку состава серного бетона. Для этого необходимо иметь следующие исходные данные:

- 1) начальный состав бетона  $M_{\text{с}}^{\text{o}} : M_{\text{ф}}^{\text{o}} : M_{\text{кр.з}}^{\text{o}} : M_{\text{мл.з}}^{\text{o}}$ ;
- 2) среднюю плотность бетона  $\rho_{\text{б}}$ ;



3) средние плотности половинок образца соответственно верхней  $\rho'_6$  и нижней  $\rho''_6$ .

Корректировку состава серного бетона предлагается проводить по следующей методике:

1. Определение средней плотности серного раствора.

Среднюю плотность серного раствора вычисляют по формуле

$$\rho_p = \frac{M_s^o + M_f^o + M_{мл.з}^o}{\frac{M_s^o}{\rho_s} + \frac{M_f^o}{\rho_f} + \frac{M_{мл.з}^o}{\rho_{мл.з}}}. \quad (3.42)$$

2. Определение объемных долей крупного заполнителя в половинках образца серного бетона по формулам:

✓ объемная доля крупного заполнителя в верхней части образца

$$\mathfrak{G}'_{кр.з} = \frac{\rho'_6 - \rho_p}{\rho_{кр.з} - \rho_p}; \quad (3.43)$$

✓ объемная доля крупного заполнителя в нижней части образца

$$\mathfrak{G}''_{кр.з} = \frac{\rho''_6 - \rho_p}{\rho_{кр.з} - \rho_p}. \quad (3.44)$$

Так как корректировку состава бетона необходимо проводить при значении  $k_p < 1$ , то верно условие  $\mathfrak{G}''_{кр.з} > \mathfrak{G}'_{кр.з}$ . Однородность распределения компонентов бетона по всему занимаемому объему достигается при условии  $k_p = 1$ , то есть когда концентрации крупного заполнителя в верхней и нижней частях образца серного бетона равны между собой. Очевидно, что условие  $k_p = 1$  выполняется, если принять объемную долю крупного заполнителя в серном бетоне равной объемной доле крупного заполнителя в нижней части образца, то есть  $\mathfrak{G}^*_{кр.з} = \mathfrak{G}''_{кр.з}$ .

3. Определение объемной доли серного раствора.

Объемную долю серного раствора можно вычислить по формуле

$$\mathfrak{G}_p^* = 1 - \mathfrak{G}^*_{кр.з}. \quad (3.45)$$

Поправочный коэффициент содержания компонентов серного раствора равен:

$$k_v = \frac{\mathfrak{G}_p^*}{\mathfrak{G}_p^o}, \quad (3.46)$$

где  $\mathfrak{G}_p^o$  – объемная доля серного раствора в начальном составе серного бетона,

$$\varrho_p^o = \frac{\frac{M_s^o}{\rho_s} + \frac{M_f^o}{\rho_f} + \frac{M_{\text{мл.з}}^o}{\rho_{\text{мл.з}}}}{V_6} \quad (3.47)$$

4. Расчет расходов компонентов на 1 м<sup>3</sup> серного бетона:

✓ расход серы

$$M_s' = k_v \cdot M_s^o; \quad (3.48)$$

✓ расход наполнителя

$$M_f' = k_v \cdot M_f^o; \quad (3.49)$$

✓ расход мелкого заполнителя

$$M_{\text{мл.з}}' = k_v \cdot M_{\text{мл.з}}^o; \quad (3.50)$$

✓ расход крупного заполнителя

$$M_{\text{кр.з}}' = \varrho_{\text{кр.з}}^* V_6 \rho_{\text{кр.з}} \cdot \quad (3.51)$$

Таким образом, порядок корректировки состава серного бетона следующий. После определения коэффициента раствороотделения по формуле (3.42) вычисляют среднюю плотность серного раствора, а по формуле (3.45) – объемную долю серного раствора. Затем по формуле (3.46) находят поправочный коэффициент и по формулам (3.48)...(3.51) – уточненные расходы компонентов серного бетона на 1 м<sup>3</sup>.

### 3.4. Средняя плотность и пористость серных бетонов

Эффективность применения материалов специального назначения определяется в основном способностью композита сопротивляться действию агрессивных сред и других внешних воздействий. Эти свойства характеризуют отношение материала к определенному виду физического воздействия. Однако существует группа свойств, которые позволяют прогнозировать влияние различных физических воздействий на свойства материала. К таким свойствам относятся параметры состояния, из которых основным является средняя плотность материала.

Доминирующее влияние на среднюю плотность радиационно-защитного серного бетона оказывают: содержание крупного и мелкого заполнителей, соотношение между массами крупного и мелкого заполнителей, а также содержание серной мастики и ее средняя плотность.

Введение в мастику заполнителя приводит к повышению средней плотности материала. При проведении исследований для определения влияния содержания заполнителя и наполнителя на среднюю плотность и

пористость радиационно-защитного серного бетона был спланирован и реализован композиционный план второго порядка. В качестве варьируемых параметров были выбраны:  $x_1$  – содержание заполнителя;  $x_2$  – содержание наполнителя.

Для изготовления серного бетона были использованы: техническая сера, наполнитель (барит с  $S_{уд}=250 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), модифицирующая добавка (смесь асбестовых волокон, парафина и сажи в соотношении Ав:П:С = 12,5:1:2,5) и заполнитель (свинцовая дробь с диаметром частиц 4–5 мм).

Расчет коэффициентов уравнения регрессии и статистический анализ проводили на ЭВМ с помощью программного комплекса «Градиент», разработанного на кафедре «Технологии строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства.

С учетом значимости коэффициентов после обработки экспериментальных данных уравнения регрессии принимают вид:

$$\rho_6 = 7143,3 - 146,95x_1 - 181,67x_1^2; \quad (3.52)$$

$$П_6 = 5,18 + 3,44x_1 + 0,96x_2 - 1,33x_1x_2 + 3,83x_1^2, \quad (3.53)$$

где  $\rho_6$  – средняя плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $П_6$  – пористость, %;  $x_1$  – содержание заполнителя;  $x_2$  – содержание наполнителя.

Графические интерпретации полученных уравнений регрессии представлены на рис. 3.14 и 3.15.

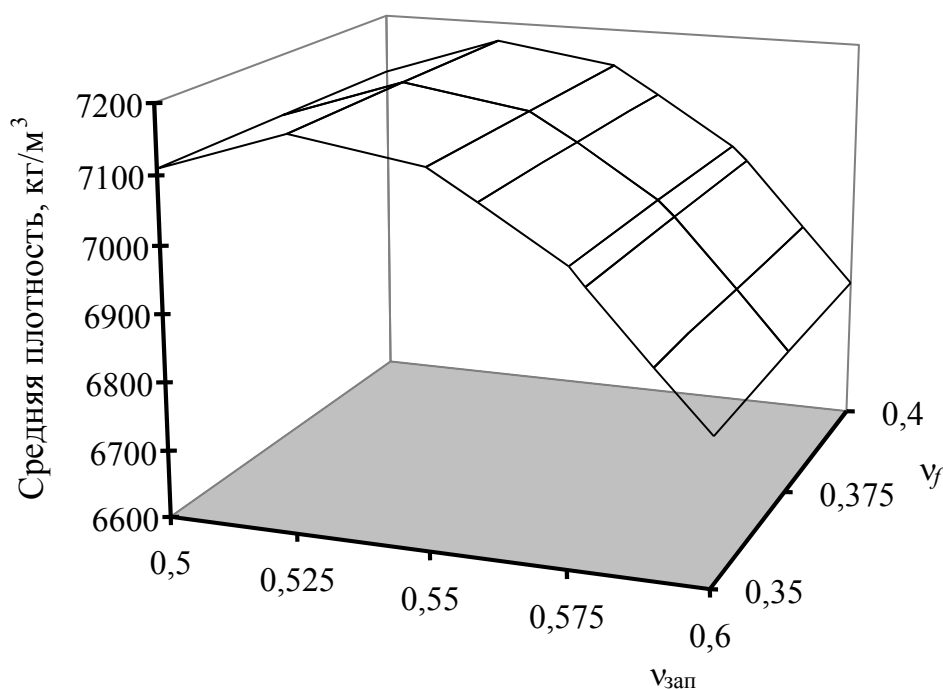


Рис. 3.14. Зависимость средней плотности сверхтяжелого серного бетона от содержания компонентов

Как видно из уравнения (3.52) и рис. 3.14, на среднюю плотность радиационно-защитного серного бетона влияние оказывает только количество заполнителя, что обусловлено более высокой его средней плотностью (отношение  $\rho_{\text{зап}}/\rho_f \approx 2,6$ ). Максимальную среднюю плотность ( $7175 \text{ кг/м}^3$ ) имеет бетон, полученный на основе мастики, имеющей оптимальные реологические свойства ( $v_f=0,35$ ), и содержащий заполнитель в количестве  $v_{\text{зап}}=0,53$ .

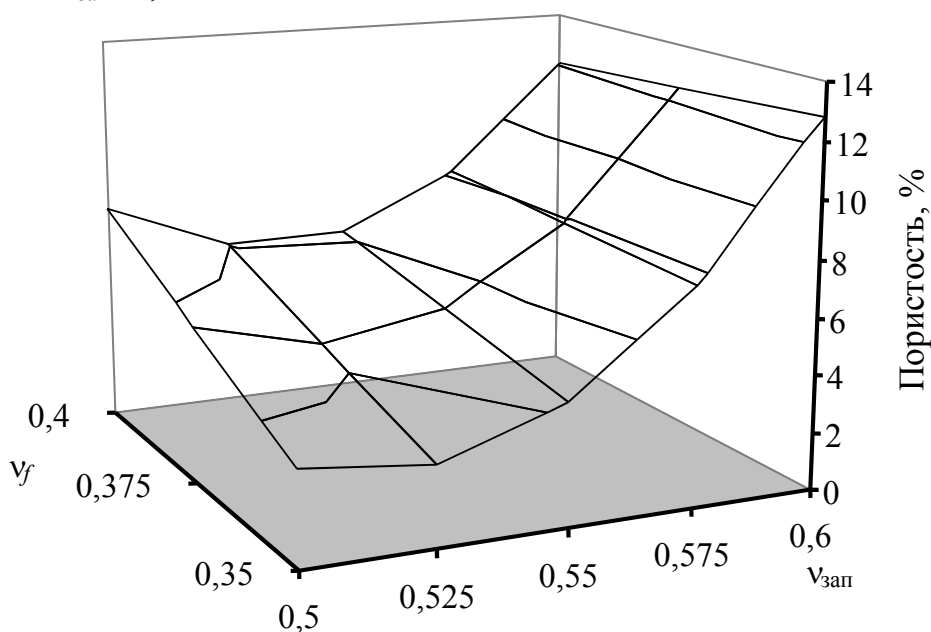


Рис. 3.15. Зависимость пористости сверхтяжелого серного бетона от содержания компонентов

Дальнейшее увеличение содержания заполнителя приводит к уменьшению средней плотности материала, что объясняется повышением пористости бетона (см. рис. 3.15) вследствие ухудшения удобоукладываемости смеси. Бетон оптимального состава обладает также минимальной пористостью, равной 2,9 %.

### 3.5. Прочность серных бетонов

Прочность композиционных материалов является интегральной характеристикой, зависящей от свойств компонентов, состава, условий приготовления и твердения. Анализ научно-технической литературы показал, что большинство исследователей как у нас в стране, так и за рубежом представляют зависимость прочности серных бетонов от рецептурно-технологических факторов в виде различных полиномиальных моделей:

$$R_0 = \sum_i a_i W_i,$$

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

По мнению авторов данной работы, такие модели адекватны только для конкретных видов компонентов и в общем случае не отражают зависимости прочности от структуры материала.

Структура серного бетона неоднородна. Крупный заполнитель и серная мастика имеют различную способность воспринимать эксплуатационную нагрузку. Особенно это различие проявляется при использовании заполнителей, прочность которых в несколько раз превышает прочность растворной части. В случае легких серных бетонов может наблюдаться обратная картина, когда прочность растворной части превосходит прочность заполнителя.

Прочность серного бетона зависит в основном от содержания и прочности серной мастики, связывающей в конгломерат зерна заполнителей. Исходя из того, что при введении в серу частиц дисперсной фазы, имеющих удельную поверхность  $S_{уд} < 50 \text{ м}^2/\text{кг}$ , резко возрастает вероятность образования микротрещин, при введении заполнителя должно наблюдаться снижение прочности бетона. Эту зависимость предлагается описывать уравнением вида:

$$R_b = AR_{cm} (v_{cm} \pm B), \quad (3.54)$$

где  $R_{cm}$  – прочность серной мастики;  $v_{cm}$  – объемная доля серной мастики в бетоне;  $A$  и  $B$  – эмпирические коэффициенты.

Коэффициент  $A$  характеризует вид и качество вводимого заполнителя, а коэффициент  $B$  является «структурным» коэффициентом, характеризующим изменение пористости бетона с введением в его состав заполнителей.

Для определения влияния заполнителя на прочность бетона был спланирован и реализован композиционный план второго порядка. В качестве варьируемых параметров были выбраны:  $x_1$  – содержание заполнителя;  $x_2$  – содержание наполнителя.

Для изготовления радиационно-защитного серного бетона были использованы: техническая сера, наполнитель (барит с  $S_{уд}=250 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), модифицирующая добавка (смесь асбестовых волокон, парафина и сажи в соотношении Ав:П:С=12,5:1:2,5, соответственно) и заполнитель (свинцовая дробь с диаметром частиц 4–5 мм).

С учетом значимости коэффициентов после обработки экспериментальных данных уравнение регрессии принимает вид:

$$R_b = 22,5 - 3,72x_1 + 1,43x_2 - 2,87x_1^2, \quad (3.55)$$

где  $R_b$  – предел прочности при сжатии, МПа;  $x_1$  – содержание заполнителя;  $x_2$  – содержание наполнителя.

Графическая интерпретация полученного уравнения регрессии представлена на рис. 3.16. Анализ уравнения (3.55) и рис. 3.16 показывает, что с

увеличением содержания свинцовой дроби наблюдается снижение прочности сверхтяжелого серного бетона. Причем использование мастик, имеющих более высокую прочность, приводит к закономерному повышению прочности сверхтяжелого бетона.

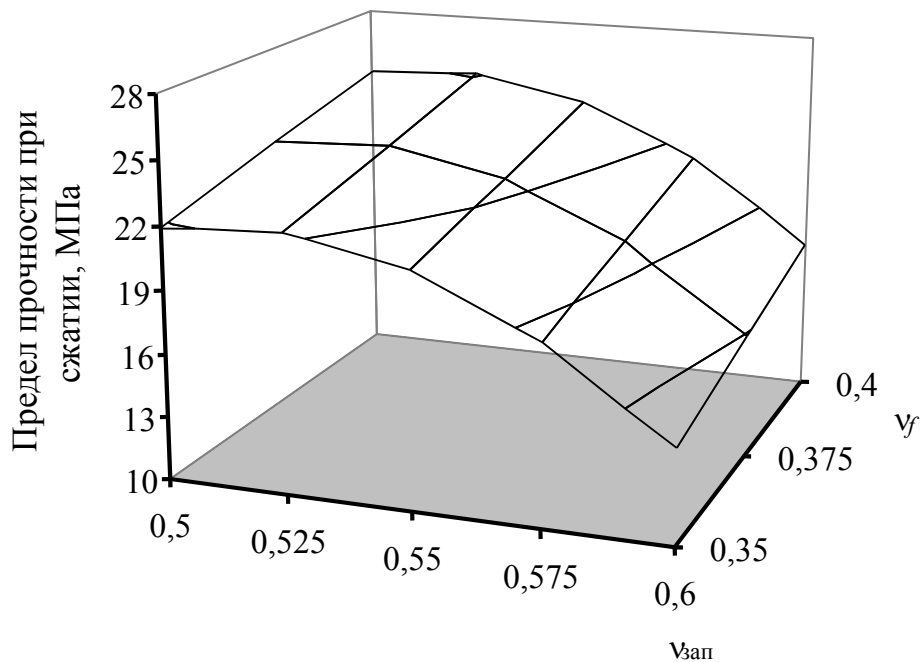


Рис. 3.16. Зависимость прочности сверхтяжелого серного бетона от содержания компонентов

По граничным значениям экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты уравнения (3.54), значения которых приведены в табл. 3.8.

Т а б л и ц а 3 . 8

Значения эмпирических коэффициентов уравнения (3.54)

Состав бетона	Эмпирические коэффициенты	
	<i>A</i>	<i>B</i>
Бетон, изготовленный на баритовой мастике, содержащей наполнитель в количестве, соответствующем $v_f=0,35$	2,13	0,206
То же, $v_f=0,4$	2,13	0,189

Сопоставление экспериментальных данных и теоретических значений, рассчитанных по уравнению (3.54), показывает, что в области оптимального содержания заполнителя наблюдается некоторое различие в значениях прочности (рис. 3.17).

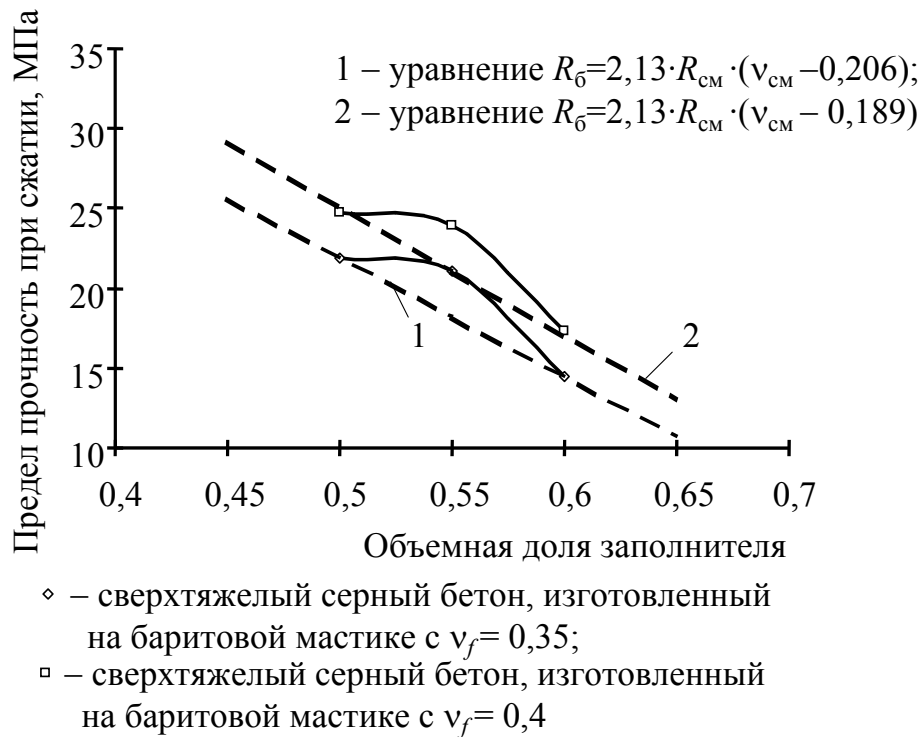


Рис. 3.17. Зависимость прочности сверхтяжелого серного бетона от количества заполнителя и прочности серной мастики

Данное отклонение свидетельствует о том, что коэффициент  $B$  уравнения (3.54) не имеет постоянного значения и зависит от количества заполнителя.

Минимальные значения указанный коэффициент имеет при формировании оптимальной структуры бетона. Однако в общем зависимость (3.54) адекватно описывает зависимость прочности сверхтяжелого серного бетона от содержания заполнителя.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Паршин, А.М. Радиационная повреждаемость и свойства сплавов [Текст] / А.М. Паршин, А.Н. Тихонов, Г.Г. Бондаренко, Н.Б. Кириллов. – СПб.: Политехника, 1995. – 301 с.
2. Амаев, А.Д. Радиационная повреждаемость конструкционных материалов [Текст] / А.Д. Амаев, А.М. Крюков, И.М. Неклюдов. – СПб.: Политехника, 1997. – 312 с.
3. Защита от ионизирующих излучений [Текст] / под ред. Н.Г. Гусева // Т.1: Физические основы защиты от излучений. – М.: Энергоатомиздат, 1969. – 367 с.
4. Строительство защитных сооружений [Текст] / под ред. А.А. Гогешвили; пер. с нем. – М.: Стройиздат, 1986. – С. 105–117.
5. Конспект лекций по курсу «Радиационное материаловедение» [Текст] / под ред. А.С. Монакова. – М.: МЭИ, 1990. – 58 с.
6. Козлов, В.Ф. Справочник по радиационной безопасности [Текст] / В.Ф. Козлов. – М.: Энергоатомиздат, 1999. – 520 с.
7. Милинчук, В.К. Основы радиационной стойкости органических материалов [Текст] / В.К. Милинчук, Э.Р. Клишпонт, В.И. Тупиков. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 256 с.
8. Чарльзби, А. Ядерные излучения и полимеры [Текст] / А. Чарльзби. – М.: Ин. лит-ра, 1962. – 522 с.
9. Князев, В.К. Радиационная стойкость материалов радиотехнических конструкций [Текст] / В.К. Князев. – М.: Советское радио, 1978. – С.151–172.
10. Паркинсон, А. Действие радиации на органические материалы [Текст] / А. Паркинсон. – М.: Атомиздат, 1965. – 364 с.
11. Ларичева-Банаева, В.П. Эпоксидные смолы и радиация [Текст] / В.П. Ларичева-Банаева. – М.: НИИТЭХИМ, 1976. – 33 с.
12. Хакимуллин, Ю.Н. Высоконаполненные композиционные материалы строительного назначения на основе насыщенных эластомеров [Текст]: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Ю.Н. Хакимуллин. – Казань, 2003. – 36 с.
13. Худяков, В.А. Разработка и исследование свойств модифицированных эпоксидных композитов для защиты от ионизирующих излучений [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / В.А. Худяков. – Пенза: ПГАСИ, 1994. – 141 с.
14. Береговой, В.А. Теплофизические свойства композиционных материалов для защиты от радиации [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / В.А. Береговой. – Пенза: ПГАСИ, 1997. – 151 с.
15. Бормотов, А.Н. Пластифицированные эпоксидные композиты повышенной плотности [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / А.Н. Бормотов. – Пенза: ПГАСА, 1998. – 195 с.



16. Смирнов, В.А. Акустико-эмиссионное исследование эпоксидных композиционных материалов специального назначения [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / В.А. Смирнов. – Пенза: ПГАСА, 2001. – 225 с.
17. Второв, Б.Б. Резорциновые композиты для защиты от радиации [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Б.Б. Второв. – Пенза: ПГАСА, 1998. – 201 с.
18. Кутайцева, О.Н. Радиационно-защитные полистирольные покрытия [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / О.Н. Кутайцева. – Пенза: ПГАСА, 2001. – 160 с.
19. Свечникова, Т.Т. Особо тяжелые асфальтовые бетоны для радиационной защиты [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Т.Т. Свечникова. – Пенза: ПГАСИ, 1998. – 150 с.
20. Соколова, В.С. Цементно-магнетитовые композиты для утилизации радиоактивных отходов АЭС [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.С. Соколова. – Белгород, 2002. – 18 с.
21. , Т. Бетоны в технике защиты от излучений [Текст] / Т. Егер. – М.: Атомиздат, 1960. – 84 с.
22. Дубровский, В.Б. Радиационная стойкость строительных материалов [Текст] / В.Б. Дубровский. – М.: Стройиздат, 1977. – 278 с.
23. Бродер, Д.М. Бетон в защите ядерных установок [Текст] / Д.М. Бродер, Л.Н. Зайцев, М.М. Колмочков. – М.: Атомиздат, 1966. – 240 с.
24. Михайлов, К.В. Полимербетоны и конструкции на их основе [Текст] / К.В. Михайлов, В.В. Патуроев, Р. Крайс. – М.: Стройиздат, 1989. – 301 с.
25. Комаровский, А.Н. Защитные свойства строительных материалов [Текст] / А.Н. Комаровский. – М.: Атомиздат, 1971. – 238 с.
26. Лекишвили, Р.А. Безусадочные особо тяжелые цементы [Текст] / Р.А. Лекишвили [и др.] / Р.А. Лекишвили // Третья всесоюзная научная конференция по защите от ионизирующих излучений ядерно-технических установок. – Тбилиси, 1981.
27. Дубровский, В.Б. Радиационные изменения свойств портландцементного камня [Текст] / В.Б. Дубровский [и др.] // Вторая научная конференция по защите от ионизирующих излучений ядерно-технических установок. – М.: Инженерно-физический институт, 1978.
28. Дубровский, В.Б. Защитные свойства борсодержащих бетонов [Текст] / В.Б. Дубровский [и др.] . – М.: Атомная энергия, 1967. – Т.23. – № 1.
29. Королев, Е.В. Структура и свойства особо тяжелых серных композиционных материалов [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Е.В. Королев. – Пенза: ПГАСА, 2000. – 198 с.
30. Очкина, Н.А. Радиационно-защитные растворы на основе высокоглиноземистого цемента [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Н.А. Очкина. – Пенза: ПГАСА, 2002. – 206 с.

31. Дубровский, В.Б. Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующих излучений [Текст] / В.Б. Дубровский, З. Аблевич. – М.: Стройиздат, 1983. – 240 с.
32. Дубровский, В.Б. Радиационная стойкость строительных материалов [Текст] / В.Б. Дубровский. – М.: Стройиздат, 278. – 278 с.
33. Рояк, С.М. Специальные цементы [Текст] / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1993. – 392 с.
34. Жук, Н.Н. Специальные свойства бетонов модифицированной серой: [Текст] / автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.Н. Жук. – Одесса, 2002. – 18 с.
35. Орловский, Ю.И. Радиационно-химическое модифицирование серы и стабилизация ее надмолекулярной структуры [Текст] / Ю.И. Орловский, Н.Н. Жук // Актуальные проблемы современного строительства: материалы всероссийской XXXI научно-технической конференции. – Пенза: ПГАСА, 2001. – С. 59–61.
36. Гусев, Н.Г. Защита от гамма-излучения продуктов деления [Текст] / Н.Г. Гусев. – М.: Атомиздат, 1968. – 319 с.
37. Zement und betonfragen bei der Errichtung von Kernreactoren und Kernenenergiean // Bau und Bauindustrie, 1980. – №6. – P. 300–305.
38. Дубровский, В.Б. Гематитовый жароупорный бетон для биологической защиты атомных электростанций [Текст] / В.Б. Дубровский, А.Ф. Ширенков, В.И. Пospelов // Энергетическое строительство. – 1967. – №7 – С. 8–11.
39. Кузнецова, Т.В. Глиноземистый цемент [Текст] / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат, 1989. – 524 с.
40. Весёлкин, А.П. Исследование защитных свойств бетонов разных составов [Текст] / А.П. Весёлкин, Е.В. Воскресенский, В.А. Егоров. – М.: Атомиздат, 1974. – 230 с.
41. Машкович, В.П. Защита от ионизирующих излучений [Текст] / В.П. Машкович, А.В. Кудрявцева. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 128 с.
42. Дубровский, В.Б. Вопросы атомной науки и техники [Текст] / В.Б. Дубровский, В.В. Корневский, Е.Б. Сучак // Проектирование и строительство. – 1979. – №2/4. – С. 45–49.
43. Бибергаль, А.В. Защита от рентгеновских и гамма-лучей [Текст] / А.В. Бибергаль, У.Я. Маргулис, Е.И. Воробьев. – М.: Атомиздат, 1960. – 119 с.
44. Ицкович, С.М. Заполнители для бетона [Текст] / С.М. Ицкович. – М.: Высшая школа, 1972. – С. 208–211.
45. Виноградов Б.Н. Влияние заполнителей на структуру и свойства бетонов [Текст] / Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1986. – 249 с.
46. Mitsunori K., Kunio T., Shigemasa H. Case studies of concrete structures damaged by the alsabi – aggregate reaction in Japan. / Review 37 Jen. Meet. Cem. Assoc. Jap. Tech. Sess. – Tokyo, 1983. – P. 88–89.

47. Баженов, Ю.М. Технология бетона [Текст] / Ю.М. Баженов. – М.: Высшая школа, 1987. – 414 с.
48. Рамачандран, В. Наука о бетоне [Текст] / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Дж. Бодуэн. – М.: Стройиздат, 1986. – 298 с.
49. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон [Текст] / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 269 с.
50. Кунцевич, О.В. Исследование сцепления цементно-полимерного камня с минералами заполнителями [Текст] / О.В. Кунцевич, И.И. Петренас. – Л.: ЛИИЖТ, 1976. – Вып. 398.
51. Гордон, С.С. Структура и свойства тяжелых бетонов на различных заполнителях [Текст] / С.С. Гордон. – М.: Стройиздат, 1969. – 213 с.
52. Десов, А.Е. Структура, прочность и деформации бетонов [Текст] / А.Е. Десов. – М.: НИИЖБ, 1966. – 364 с.
53. Дубровский, В.Б. Радиационная безопасность и защита АЭС [Текст] / В.Б. Дубровский, В.В. Кореневский, Л.П. Музалевский. – М.: Атомиздат, 1985. – №9. – С. 242–246.
54. Антонюк, В.Г. Методическая разработка по применению строительных материалов в защите от радиоактивных излучений [Текст] / В.Г. Антонюк [и др.]. – Днепропетровск: Криворожский горнорудный институт, 1972.
55. Makatious A.S., Megahid R.M. Sekondaty  $\gamma$  - dose distvibutions in light and heavy weight concrete shields. “Int. I. Appl. Radiat and Isotop.” 1982. – №7. – P. 569–573.
56. Комаровский, А.Н. Строительные материалы для защиты от излучений ядерных реакторов и ускорителей [Текст] / А.Н. Комаровский. – М.: Атомиздат, 1958. – 116 с.
57. Десов, А.Е. Технология и свойства тяжелых бетонов [Текст] / А.Е. Десов. – М.: НИИЖБ, 1959. – 129 с.
58. Адамчик, К.А. Активизация заполнителей [Текст] / К.А. Адамчик // в сб.: Автоматизация и усовершенствование процесса приготовления и укладки бетонной смеси. – М.: Стройиздат, 1964. – 213 с.
59. Денисов, А.В. Вопросы атомной науки и техники [Текст] / А.В. Денисов, В.Б. Дубровский, В.В. Кореневский // Проектирование и строительство. – 1979. – №2/4. – С. 41–44.
60. Биологическая защита ядерных реакторов: Справочник [Текст] / под ред. Ю.А. Егорова; пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1965. – 139 с.
61. Пат. №1489444 С 046 G 21F / Marren M. (Франция). – Оpubл. 9.08.1966.
62. Раманкулов, М.Р. Изучение зависимости проникающей способности  $\gamma$ -излучения от толщины проб и концентрации ВаО в цементе [Текст] / М.Р. Раманкулов, У.Б. Байтасов, А.С. Сейтказиев. – М.: Атомиздат, 1975. – 154 с.

63. Hall W. T. Lead Concrete first extrahinh density shielding suitable, for installation bu mass production.Methods. / Nucl Engng and Design, 1966. – Т. 3. – Р. 476–477.
64. Фрейдин, К.Б. Технология возведения специальных сооружений в энергетическом строительстве [Текст] / К.Б. Фрейдин. – М.: Атомиздат, 1985. – С. 48–53.
65. Eisaburo O., Yukio T., Tatsuya M., Yukihiko H. Effekt of  $\gamma$ -ray Irradiation on superplasticiser and superplasticised concretes. Review 37 Jer. Meet. Cem. Assoc. Jap. Tech. Sess. – Tokyo, 1983. – Р. 98–100.
66. Инструкция по проектированию составов и приготовлению бетонов на специальных тяжелых заполнителях [Текст]. – М.: ЦНИИПС, 1955.
67. Комаровский, А.Н. Строительство ядерных установок [Текст] / А.Н. Комаровский. – М.: Атомиздат, 1969. – 196 с.
68. High density concrete: mixing, transporting and placing. “J. Amer. Concr. Inst”, 1975. – №8. – Р. 407–414.
69. Henrie I. Magnetite Iron Ore Concrete for Nuclear Shielding. “J. Amer. Concr. Inst”, 1955. – №6. – Р. 541–550.
70. Galleaher R., Kitzes A. Summary Report on Portland Cement Concretes for Shielding. Oak Ridge National Lab. March, 1953. – №2. – Р.6–11.
71. Стеферсон Р. Введение в ядерную технику. – М.: ГИТТЛ, 1956. – 97 с.
72. Strahlenschutzbetone. Merkblatt fur das Entwerfen, Herstellen und Prüfen ven Betonen des bautechnischen Strahlenschutzes. “Beton” 1978. – №10. – Р. 368–371.
73. Пат. №53-13373 С4 В28 В 1/08 / Kanda Mamory, Isiwatari Sesyke. Titiby Cemento. (Япония). – Опубл. 10. 05. 1978.
74. Ohama Y. Reference (35), 1973. – Р. 108–113.
75. Shimizu K., Hattori T., Okumura T., Yamashiro K. Kankupomo koraky. Concr. J, 1975. – №1. – Р. 18–32.
76. Schneider V., Diederichs V., Rjsenberger W. Eigenschaften und Verwendung von Normalbeton mit Bazalt – Luschlag. Teil 2. “Betonwer+Fertigteil – Techn”, 1982. – №12. – Р. 739–743.
77. Корневский ,В.В. О требованиях к бетону и к конструкции защиты реактора из железобетона [Текст] / В.В. Корневский [и др.] // Вопросы физики защиты реакторов. – М., 1974. – 6 с.
78. Дубровский, В.Д. Бетоны на железорудных заполнителях в условиях высоких радиационно-температурных нагрузок [Текст] / В.Д. Дубровский [и др.] // Вопросы физики защиты реакторов. – М.: Атомиздат, 1972. – 124 с.
79. Ма, Б.М. Материалы ядерных энергетических установок [Текст] / Б.М. Ма. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 405 с.
80. Ablewich Z., Jozwik B. Budownictwo w texnice jadrowej Arkady. – Warszawa, 1978.

81. Tourasse M. Les betons lourds proprietes physique et essais mechaniques. Second United Nation International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy, 1958. – P.1152.

82. Гвоздев, А.А. Температурно-усадочные напряжения в бетонных блоках и массивных сооружениях [Текст] / А.А. Гвоздев; сб. тр. МИСИ. – №17. – М.: Госстройиздат, 1957.

83. Storch S., Henning E., Flatten H. Schwerbeton zur Herstellung eines Transportbehalters für radioaktives Material. Kernforschungsanlage Jülich GmbH, № P 3635500.

84. Прошин, А.П. Строительные растворы для защиты от радиации [Текст] / А.П. Прошин, Е.В. Королев, Н.А. Очкина, С.М. Саженко. – Пенза: ПГАСА, 2002. – 202 с.

85. Пат. №2179160. Бетонная смесь [Текст] / Прошин А.П., Королев Е.В., Прошина Н.А., Очкина Н.А. (Россия).

86. Пат. №2200718. Композиция для изготовления строительных изделий [Текст] / Королев Е.В., Очкина Н.А., Прошин А.П. (Россия).

87. Калашников, Д.В. Особо тяжелый высокопрочный бетон [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Д.В. Калашников. – Пенза: ПГАСА, 2001. – 185 с.

88. Пащенко, А.А. Вяжущие материалы. [Текст] / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – Киев: Вища школа, 1975. – 435 с.

89. Пат. №2182565. Композиция для изготовления строительных изделий [Текст] / Прошин А.П., Королев Е.В., Вавилкина Э.В., Прошина Н.А. (Россия). – Оpubл. 20.05.2002.

90. Пат. №2197024. Композиция для защиты от ионизирующих излучений [Текст] / Прошин А.П., Володин А.А., Королев Е.В. (Россия). – Оpubл. 20.01.2003.

91. Пат. 2197025. Фибробетон для защиты от радиации [Текст] / Прошин А.П., Володин А.А., Королев Е.В. (Россия). – Оpubл. 20.01.2003.

92. Пат. №5678234. Process for the encapsulation and stabilization of radioactive, hazardous and mixed wastes. / Colombo. (США). – Оpubл. 14.10.1997.

93. Пат. №2153714. Композиция для защиты от естественного радиационного фона [Текст] / Волгушев А.Н., Никитин А.Е., Абдурашитов Д.Н., Янц В.Э., Смольников А.А., Клименко А.А., Васильев С.И., Осетров С.Б. (Россия). – Оpubл. 28.12.1998.

94. Волгушев, А.Н. Производство и применение серных бетонов. [Текст] / А.Н. Волгушев, Н.Ф. Шестеркина. – М.: ЦНИИТЭИМС, 1991. – 51 с.

95. Патуроев, В.В. Серные бетоны и бетоны, пропитанные серой. [Текст] / В.В. Патуроев, А.Н. Волгушев, Ю.И. Орловский. – М.: ВНИИС, 1985. – 60 с.

96. Sulphur concretes go commercial // Sulphur Inst. J., 1976. – №12.

97. New uses of sulphur - current progress and problems. «Sulphur», 1980. – №147.
98. Реми, Г. Курс неорганической химии [Текст] / Г. Реми. – Т.1. – М.: Изд-во ин. лит-ры, 1963. – 920 с.
99. Некрасов, Б.Н. Основы общей химии [Текст] / Б.Н. Некрасов. – Т.1. – М.: Химия, 1969. – 519 с.
100. Химия. Справочное руководство [Текст] / под ред. Ф.Г. Гаврюченко; пер. с нем. – Л.: Химия, 1975. – 574 с.
101. Краткая химическая энциклопедия [Текст]. – Т.4. – М.: Советская энциклопедия, 1965. – С. 797–804.
102. Менковский, М.А. Технология серы [Текст] / М.А. Менковский, В.Т. Яровский. – М.: Химия, 1985. – 286 с.
103. Физико-химические свойства серы [Текст] / Обзорная информация. – М., 1985. – 35 с.
104. Менковский, М.А. Природная сера [Текст] / М.А. Менковский [и др.]. – М.: Химия, 1972. – 240 с.
105. Энциклопедия полимеров [Текст] / под ред. В.А. Каргина. – Т.1. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – С. 193.
106. Орловский, Ю.И. Исследование свойств модифицированных серных вяжущих [Текст] / Ю.И. Орловский, Л.Е. Труш, Е.В. Юрьева // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1985. – №4. – С. 66–69.
107. Орловский, Ю.И. Бетоны и изделия на основе серосодержащих отходов [Текст] / Ю.И. Орловский // Бетон и железобетон. – 1990. – №1. – С. 24–26.
108. Malhotra V.M., Winer A. The use of asbestos fiber in portland cement and sulphur concretes // Can. Mining and Met. Bull., 1976. – P. 131–138.
109. Майер, Р. Сера – сырье будущего. Будущее науки [Текст] Р. / Майер // Международный ежегодник. – Вып.15. – М., 1982. – С.135–142.
110. Пат. №4658500 С 08 F 28/02. Состав и способ получения серного вяжущего, а также бетона на его основе [Текст] / Alan H. Vroom (США), заявл. 20.02.76; опубл. 15.11.77.
111. Пат. №1576515 С 01 В 17/00. Серные вяжущие и бетоны на их основе [Текст] / Alan H. Vroom (Англия); заявл. 08.11.77; опубл. 08.10.80.
112. Tewfik Moneer F., Arad Abul K. Creep of sulphur sand composite under uniaxial compression // Int. J. Cem. Compos. And Lightweight Coner.– 1983. – 11. – P. 55–59.
113. Пат. №4293463 С 08 В 3/06. Серные цементы и бетоны на их основе [Текст] / Alan H. Vroom (США); заявл. 12.09.77; опубл. 06.10.81.
114. Пат. №55-49024 С 04 В 19/06. Бетонная смесь, содержащая серу [Текст] / Окада Нагаси, Миура Эйити (Япония); заявл. 29.12.71; опубл. 09.12.80.

115. Пат. №52-26524 С 04 В 13/14. Высокопрочный формовочный материал на основе серы [Текст] / Акуцу Кэндзи, Мирусима Норио (Япония); заявл. 28.12.73; опубл. 14.07.77.

116. Пат. №55-148830 С 04 В 21/02. Способ получения легких изделий на основе серы [Текст] / Акуцу Кэндзи, Мирусима Норио (Япония); заявл. 27.09.74, №49-110484; опубл. 18.04.80.

117. Но J.L.K., Woodhams R.T. Fracture toughness of fiber reinforced sulfur concrete // J. Amer. Coner. Inst. – 1982. – №4. – Р. 288–295.

118. Пат. №4484950 С 09 К 3/00. Композиционный материал на основе серы и кристаллических фосфатных волокон [Текст] / Hinkebein J.A., Monsanto Co. (США); заявл. 04.05.83; опубл. 27.11.84.

119. Орловский, Ю.И. Свойства и перспективы применения серного стеклофибробетона [Текст] / Ю.И. Орловский, И.В. Маргаль, В.Н. Радищинский // Известия вузов. Строительство и архитектура. – №9–10. – С. 43–47.

120. Патуроев, В.В. Полимербетоны [Текст] / В.В.Патуроев. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.

121. Орловский, Ю.И. Трещиностойкость серных мастик и бетонов [Текст] / Ю.И. Орловский, В.П. Ивашкевич // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1989. – №2. – С. 60–64.

122. А.с. №876596 С 04 В 19/06. Вяжущее [Текст] / Ю.И. Орловский, М.Т. Дулеба, Л.Е. Труш, В.А. Бороховский (СССР); заявл. 07.01.80; опубл. 30.10.81. Бюл. №40.

123. Пат. №2534602 С 08 В 75/16. Получение вспененной серы [Текст] / Leuther V., Diethl Lothar (ФРГ); заявл. 02.08.75; опубл. 17.02.77.

124. Пат. №4376831 С 04 В 33/04. Серный бетон, модифицированный фосфорной кислотой [Текст] / Weo Car. L., Chevron R. Co. (США); заявл. 01.04.82; опубл. 15.03.83.

125. Пат. №4332912 С 04 В 33/04. Состав и способ приготовления композиций, содержащих серу и наполнитель [Текст] / Albom Bradley S., Chevron R. (США); заявл. 23.02.81; опубл. 01.06.82.

126. А.с. №579263 С 04 В 41/28. Композиция для пропитки бетона [Текст] / Кудрявцев Е.М., Найденов М.Н. (СССР); заявл. 21.06.76; опубл. 5.11.77.

127. А.с. №576308 С 04 В 41/28. Состав для пропитки бетона [Текст] / Найденов М.Н., Ковалишин И.И., Мельник М.С., Гильвич В.С. (СССР); заявл. 21.05.76; опубл. 15.10.77.

128. А.с. №1428738 С 04 В 28/36. Вяжущее [Текст] / 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; опубл. 07.10.88. Бюл. №37.

129. Оспанова, М.Ш. Полимерсерные бетоны [Текст] / М.Ш. Оспанова, Ж.Т. Сулейменов. – Тараз: ТарГУ им. М.Х. Дулати, 2001. – 265 с.

130. Sullivan T.A., McBee W.C. BuMines develops improved sulfur concretes // Sulfur Inst. J. – 1976. – №1. – P. 6–8.
131. Пат. №2461483 С 04 В 19/06. Способ изготовления серного бетона [Текст] / Leuther B., Diethl Lothar (ФРГ); заявл. 24.12.74; опубл. 08.07.76.
132. Пат. №3997355 С 08 L 95/00. Sulfur composition /Santucci L.E., Cambell R.W., Woo Garlok (США); заявл. 18.03.74; опубл. 14.12.76.
133. Gregor R., Hackl A. A new approach to sulfur concrete // New Uses Sulfur, 1978. – P. 54–78.
134. McBee W.C., Sullivan T.A. Development of specialized sulfur concretes. // Rept. Inst. Bur. Mines. U.S. Dep. Inter. W8346, 1979. – P. 22.
135. Dagani R. Sulfur concrete offeres corrosion resistance // Chem. and Eng. News. – 1980. – №39. – P. 45.
136. Пат. №4426456 С 04 В 21/02. Серные композиции с повышенной стойкостью к замораживанию и оттаиванию [Текст] / Gillot J.E., Iordaan I.I., Loov R.E., Shrive N.G., Raymont Michael E.D. (США); заявл. 26.02.82; опубл. 17.01.84.
137. Пат. №4376830 С 04 В 33/04. Серный бетон, модифицированный органосиаксаном [Текст] / Nimer E.L., Campbell R.W., Chevron R. Co. (США); заявл. 10.08.81; опубл. 15.03.83.
138. Манербаева, Ф.Л. Повышение долговечности серосодержащих строительных материалов путем использования отходов промышленности [Текст] / Ф.Л. Манербаева, В.Н. Воликов // Использование отходов промышленности в производстве строительных материалов и изделий. – Ташкент, 1987. – С. 20–24.
139. Gamara T. B., Pablo A. A. Research and development on the utilization of sulfur for low-cost building materials // NSDB Technol. J. – 1980. – №1. – P. 34–41.
140. Harrigarh E.T. Sulphlex-plasticized sulphur binders. Sulphur Res. and Develop. – 1980. – №3. – P. 18–20.
141. А.с. №1174416 С 04 В 41/50, 28/36, 24/26, 14/34. Композиция для декоративного покрытия строительных изделий [Текст] / В.Н. Старчук, В.Ф. Баранников, А.А. Омельченко, В.Я. Старчук (СССР); заявл. 25. 03.83; опубл. 23.08.85. Бюл. №31.
142. А.с. №1662983 С 04 В 28/36. Вяжущее [Текст] / 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; опубл. 15.07.89. Бюл. №26.
143. А.с. №1085958 С 04 В 19/06, С 04 В 43/12. Композиция для изготовления строительных изделий [Текст] / В.Н. Старчук, Н.Ф. Баранников, В.А. Ракша, В.Я. Старчук (СССР); заявл. 14.05.82; опубл. 15.04.84. Бюл. №14.



144. Пат. №104435 С 08 I 9/04. Способ получения легкого серного строительного материала [Текст] / Badowska H., Koneski W. (ПНР); заявл. 31.12.75; опубл. 31.10.79.

145. 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; опубл. 15.12.92. Бюл. №46.

146. Пат. №1025155 кл. 6-167. Сернобитумные связующие и композиция на их основе для дорожного строительства [Текст] / Kenperohl G.J.A., Logan A., Bean D.C. (Канада); заявл. 05.12.74; опубл. 31.07.78.

147. Пат. №1042610 С 08 L 95/00. Армированные серноасфальтовые композиции [Текст] / Beaudoin J.J., Sereda P.J. (Канада); заявл. 15.10.75; опубл. 21.11.78.

148. А.с. №1323547 С 04 В 28/16. Композиция для изготовления строительных изделий и конструкций [Текст] / В.В. Патуроев, А.Н. Волгушев, Н.Ф. Шестеркина, В.А. Еремина (СССР); заявл. 07.05.85; опубл. 15.07.87. Бюл. №26.

149. А.с. №1265175 С 04 В 28/36. Строительная композиция [Текст] / Ф.Д. Манербаяева, М.Ш. Оспанова, В.Н. Воликов, Г.Д. Тажиева (СССР); заявл. 26.06.84; опубл. 23.10.86. Бюл. №39.

150. А.с. №1393824 С 04 В 28/36. Композиция для изготовления строительных изделий и конструкций [Текст] / В.В. Патуроев, А.Н. Волгушев, Н.Ф. Шестеркина, В.А. Еремина (СССР); заявл. 05.08.86; опубл. 07.05.88. Бюл. №17.

151. Яушева, Л.С. Серобетоны каркасной структуры [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Л.С. Яушева. – Саранск: МГУ им. Н.П. Огарева, 1998. – 170 с.

152. А.с. №1574573 С 04 В 28/36. Способ изготовления строительных изделий [Текст] / А.С. Диденкул, И.А. Мацарин, О.Л. Фиговский, В.Ф. Янкевич, А.В. Барабула, А.А. Евстигнеев (СССР); заявл. 01.02.88; опубл. 30.06.90. Бюл. №24.

153. Хозин, В.Г. Эффективное вяжущее на основе органического полисульфида [Текст] / В.Г. Хозин [и др.] // Известия КГАСА. – 2003. – №1. – С. 62–64.

154. Орловский, Ю.И. Бетоны, модифицированные серой [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук / Ю.И. Орловский. – Харьков: ХИСИ, 1992. – 529 с.

155. Ерофеев, В.Т. Биологическое сопротивление серобетонов [Текст] / В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов, Л.С. Яушева, О.Н. Смирнова // Изв. вузов. Строительство. – 2002. – №11. – С. 29–33.

156. Данилов, А.М. Нейросетевые методы в строительном материаловедении [Текст] / А.М. Данилов, Е.В. Королев, В.А. Смирнов, А.П. Прошин // Изв. вузов. Строительство. – 2003. – №11. – С. 28–34.

157. Горшков, В.С. Вяжущие. Керамика и стеклокристаллические материалы. Структура и свойства [Текст] / В.С. Горшков. – М.: Стройиздат, 1995. – 584 с.
158. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ [Текст] / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 358 с.
159. Физический энциклопедический словарь [Текст] / под ред. А.М. Прохорова. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – С. 319.
160. Кнорозов, Б.В. Технология металлов [Текст] / Б.В. Кнорозов [и др.]. – М.: Металлургия, 1974. – 646 с.
161. Концентрированные и насыщенные растворы [Текст] / под ред. А.М. Кутепова. – М.: Наука, 2002. – 256 с.
162. Беляев, Н.М. Методы теории теплопроводности [Текст] / Н.М. Беляев, А.А. Рядно. – Ч.1. – М.: Высшая школа, 1982. – 327 с.
163. Королев, Е.В. Серные композиционные материалы для защиты от радиации [Текст] / Е.В. Королев, А.П. Прошин, В.И. Соломатов. – Пенза: ПГАСА, 2001. – 210 с.
164. Королев, Е.В. Реологические свойства серных композиционных материалов специального назначения [Текст] / Е.В. Королев [и др.] // Konferencja Naukowo-Techniczna: Aktualne problemy naukowo-badawcze budownictwa – Olsztyn-Lansk, 2002. – P. 465–474.
165. Калашников, В.И. Методические указания к лабораторным работам по курсу «Вяжущие вещества» [Текст] / В.И. Калашников, М.О. Коровкин, Ю.С. Кузнецов. – Пенза: ПГАСИ, 1995. – 33 с.
166. Захарченко, В.Н. Коллоидная химия [Текст] / В.Н. Захарченко. – М.: Высшая школа, 1989. – 237 с.
167. Коротких, Д.Н. Многоуровневое дисперсное армирование структуры мелкозернистого цементного бетона и повышение его трещиностойкости [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Д.Н. Коротких. – Воронеж: ВГАСУ, 2001. – 187 с.
168. ГОСТ 12730.0-78 – ГОСТ 12730.4-78. Бетоны. Определение плотности, влажности водопоглощения, пористости и водонепроницаемости [Текст].
169. ГОСТ 8269-87. Щебень из природного камня, гравий и щебень из гравия для строительных работ. Методы испытаний [Текст]. – С. 34–41.
170. Микульский В.Г. Строительные материалы [Текст] / В.Г. Микульский [и др.]. – М.: Изд-во АСВ, 1996. – 488 с.
171. Пат. №2151394 G 01 N 33/38. Способ определения общей пористости серобетонов [Текст] / Прошина Н.А., Королев Е.В., Прошин А.П. (Россия); заявл. 26.06.98; опубл. 20.06.2000. Бюл. №17.

172. Бобрышев, А.Н. Синергетика композиционных материалов [Текст] / А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов. – Липецк: НПО ОРИУС, 1994. – 152 с.

173. Рыбьев, И.А. Строительное материаловедение [Текст]: учеб. пособие для строит. спец. вузов / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 2002. – 701 с.

174. Ленг, Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице [Текст] / под ред. Л. Браутмана. – Т.5: Композиционные материалы. Разрушение и усталость. – М.: Мир, 1978. – С. 11–57.

175. Прошин, А.П. Показатель для определения химической активности наполнителей, применяемых для изготовления серных композиционных материалов [Текст] / А.П. Прошин [и др.] // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2003. – №5. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова. – С. 295–298.

176. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов [Текст] / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 260 с.

177. Прошин, А.П. Структура радиационно-защитного серного бетона. Структурные показатели [Текст] / А.П. Прошин [и др.] // Изв. вузов. Строительство. – 2003. – №5. – С. 23–27.

178. Горчаков, Г.И. Строительные материалы [Текст] / Г.И. Горчаков. – М.: Высшая школа, 1981. – 415 с.

179. Елфимов, В.А. Подбор составов серных бетонов [Текст] / В.А. Елфимов, А.Н. Волгушев // Строительные материалы. – 1991. – №10. – С. 28–29.

180. Ахвердов, И.Н. Теоретические основы бетоноведения [Текст] / И.Н. Ахвердов. – Минск: Высшая школа, 1991. – 188 с.

181. Еремин, Н.Ф. Процессы и аппараты в технологии строительных материалов [Текст] / Н.Ф. Еремин. – М.: Высшая школа, 1986. – 280 с.

182. Сизов, В.П. Проектирование составов тяжелого бетона [Текст] / В.П. Сизов. – М.: Стройиздат, 1979. – 144 с.

183. Андреева, А.Б. Пластифицирующие и гидрофобизирующие добавки в бетонах и растворах [Текст] / А.Б. Андреева. – М.: Высшая школа, 1988. – 54 с.

184. Королев, Е.В. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы [Текст] / Е.В. Королев, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип, 2004. – 463 с.

185. Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред [Текст] / под ред. В.М. Москвина, Ю.А. Саввиной. – М.: Стройиздат, 1975. – 240 с.

186. Патуроев, В.В. Полимербетоны [Текст] / В.В. Патуроев. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.

187. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов [Текст] / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 260 с.

188. Королев, Е.В. Динамические воздействия количества связей в композиционном материале, подверженном воздействию внешней среды [Текст] / Е.В. Королев, В.А. Смирнов, А.П. Прошин // Сб. науч. статей Междунар. науч.-техн. конф.: Композиционные материалы. Теория и практика. – Пенза: ПДЗ, 2002. – С. 211–214.

189. Прошин, А.П. Метод прогнозирования долговечности серных композиционных материалов [Текст] / А.П. Прошин [и др.] // Изв. вузов. Строительство. – 2003. – №8. – С. 32–37.

190. Крейндли, Ю.Г. Прогнозирование работоспособности монолитных химически стойких облицовок [Текст] / Ю.Г. Крейндли, А.Г. Самойлович, О.Л. Фиговский. – М.: НИИТЭХИМ, 1988. – 34 с.

191. Сони́на, Н.М. Ускоренная методика прогнозирования срока службы гидроизоляционных материалов [Текст] / Н.М. Сони́на, Н.И. Низьева // Строительные материалы. – 1988. – №3. – С. 26–27.

192. Кац, Н.Г. Прогнозирование долговечности графитонаполненных полимерных материалов в жидких средах [Текст] / Н.Г. Кац [и др.] // Пластические массы. – 1990. – №3. – С. 37–38.

193. Левшанов, В.С. Оценка нагревостойкости полимерных материалов по результатам кратковременных температурных испытаний [Текст] / В.С. Левшанов // Пластические массы. – 1988. – №10. – С. 52–53.

194. Уткина, В.Н. Количественные методы оценки химического сопротивления полимербетонов [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.Н. Уткина. – Саратов, 1991. – 26 с.

195. Волгушев, А.Н. Серное вяжущее и композиции на его основе [Текст] / А.Н. Волгушев // Бетон и железобетон. – 1997. – №5. – С. 46–48.

196. Орловский, Ю.И. Радиационно-химическое модифицирование серы и стабилизация ее надмолекулярной структуры [Текст] / Ю.И. Орловский, В.П. Гордиенко, Н.Н. Жук // "Вюник Донбаської державної академії будівництва і архітектури". Вип. 2000-2 (22). – Макіївка: ДДАБА, 2000.

197. Орловский, Ю.И. Радиационно-защитные свойства полимерсерного бетона [Текст] / Ю.И. Орловский, А.П. Прошин, Н.Н. Жук, Е.В. Королев // Изв. вузов. Строительство. – 2004. – №9. – С. 21–26.

198. Аппен, А.А. Стекло: Справочник [Текст] / А.А. Аппен, М.С. Асланова, Н.М. Амосов; под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1973. – 487 с.

199. Дульнев, Г.Н. Тепло- и массообмен в радиоэлектронной аппаратуре [Текст] / Г.Н. Дульнев. – М.: Высшая школа, 1984. – 246 с.

200. Матвеев, Л.В. Почти все о ядерном реакторе [Текст] / Л.В. Матвеев, А.П. Рудик. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 240 с.

201. Волгушев, А.Н. Производство и применение серных бетонов [Текст] / А.Н. Волгушев, Н.Ф. Шестеркина. – М.: ЦНИИТЭИМС, 1991. – 51 с.

202. Оспанова, М.Ш. Полимерсерные бетоны [Текст] / М.Ш. Оспанова, Ж.Т. Сулейменов. – Тараз: ТарГУ им. М.Х. Дулати, 2001. – 265 с.

203. Прошин, А.П. Методологические принципы выбора оптимальных наполнителей композиционных материалов [Текст] / А.П. Прошин [и др.] // Известия вузов. Строительство. – 2004. – №10. – С. 15–20.

Научное издание

Болтышев Сергей Алексеевич  
Данилов Александр Максимович  
Королев Евгений Валерьевич

**СЕРНЫЕ БЕТОНЫ  
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАДИАЦИИ**  
Монография

Редактор      М.А. Сухова  
Верстка        Н.В. Кучина

---

Подписано в печать 13.03.14. Формат 60×84/16.  
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.  
Усл.печ.л. 10,1.      Уч.-изд.л. 10,875.      Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.  
Заказ № 65.

---

Издательство ПГУАС.  
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28