

*На правах рукописи*

**ХАСАНОВ РАМИЛЬ РАФАЭЛЕВИЧ**

**ТОНКОСТЕННЫЕ ИЗДЕЛИЯ НА ЦЕМЕНТНОЙ ОСНОВЕ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЕРОЙ**

Специальность **05.23.05** – Строительные материалы и изделия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Уфа - 2003

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете

Научный руководитель                    **доктор технических наук,  
профессор Бабков Вадим Васильевич**

Официальные оппоненты:                **доктор технических наук,  
профессор Хозин Вадим Григорьевич**  
  
**кандидат технических наук,  
Оратовская Анна Александровна**

Ведущая организация                    **ОАО «Строительный трест №3»  
(г. Уфа)**

Защита состоится 14 марта 2003 года в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета Д 212.289.02 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу:

450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » февраля 2003 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета \_\_\_\_\_ Денисов О.Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Модифицирование серой относится к числу эффективных способов улучшения качества и повышения долговечности строительных изделий на цементных вяжущих. В настоящее время разработаны и реализованы в производстве технологии пропитки расплавом серы цементных бетонов и древесно-цементного арболита.

Естественно предположить, что наиболее целесообразно пропитывать серой тонкостенные изделия: трубы, кольца, лотки, экраны, обшивки панелей, листы оснований под мягкую кровлю и др. Однако для таких изделий, особенно крупноформатных, технология модифицирования должна существенно отличаться от технологии пропитки объемных изделий.

Теория модифицирования расплавом серы материалов на цементной основе предполагает, что интенсивность пропитки и качество получаемых изделий связаны с поровым строением трех составляющих структуры: цементного камня, заполнителей, дефектов-пустот между ними. Кроме того, существенное влияние на свойства композита оказывает характер физико-химического взаимодействия серы с компонентами его структуры. Следует отметить, что закономерности, определяющие влияние структуры на свойства композитов, полученных пропиткой расплавом серы, до настоящего времени изучены недостаточно.

Названные вопросы стали основой диссертационной работы, которая выполнялась в рамках целевой комплексной программы ресурсо-энергосбережения в строительстве, программы «Стройнаука 2000», принятыми Кабинетом Министров Республики Башкортостан. Работа координировалась с исследованиями, проводимыми в Новосибирском государственном архитектурно-строительном университете Г.И. Бердовым, В.М.Хрулевым, М.Г.Мальцевым в рамках межвузовской программы «Строительство и архитектура».

**Цель работы.** Повысить качество широкой номенклатуры тонкостенных изделий на цементной основе по показателям прочности, жесткости, водостой-

кости, долговечности путем модифицирования всего объема изделий расплавом серы с применением специального оборудования и технологии пропитки.

Задачи исследования:

- разработка рациональной технологии пропитки расплавом серы тонкостенных изделий на цементной основе и конструирование специальной пропиточной установки, обеспечивающей реализацию этой технологии;
- изучение физико-механических и эксплуатационных характеристик тонкостенных изделий на цементной основе, модифицированных расплавом серы;
- исследование характеристик порового пространства материалов на цементной основе и характера распределения серы в структуре материала в процессе пропитки;
- опытно-промышленное внедрение и оценка технико-экономической эффективности предлагаемой технологии модифицирования.

**Научная новизна:**

- выявлена высокая эффективность пропитки расплавом серы тонкостенных изделий на цементной основе, обусловленная возможностью модифицирования всего объема изделия;
- выявлены механизмы упрочнения материалов на цементной основе, пропитанных расплавом серы, обусловленные упрочнением цементной матрицы, повышением адгезии цементного камня и заполнителей, кольматацией серой воздушных полостей на границе матрицы и заполнителя;
- установлено, что вклад серы в повышение модуля упругости цементно-древесного композита соответствует принципу аддитивности;
- установлено сходство пористой структуры цементных изделий на основе различных заполнителей (древесной стружки, волокон хризотил-асбеста, древесной шерсти) и возможность их пропитки серой по единой технологии;

- установлен характер изменения порового пространства в тонкостенных изделиях на цементной основе при пропитке серой и определен минимальный размер пор, доступный для пропитки расплавом серы.

**Практическое значение:**

- разработаны технологические режимы пропитки серой тонкостенных изделий на цементной основе (патент РФ №2165843);
- для производственного использования разработан нормативный документ «Рекомендации по пропитке серой тонкостенных изделий на цементной основе»;
- разработана конструкция высокопроизводительной промышленной установки для пропитки серой листовых строительных изделий (патент РФ №2165843);
- в производственных условиях выпущена опытная партия пропитанных серой опалубочных щитов с обшивками из ЦСП, модифицированных серой по новой технологии;
- результаты исследования отражены в лекциях и использованы в лабораторном практикуме по курсу «Конструкции из дерева и пластмасс» в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

**Апробация работы.** Основные положения диссертации опубликованы в Международном сборнике научных трудов «Использование отходов и местного сырья в строительстве» (Новосибирск, 2001); доложены и обсуждены на Международных конференциях-выставках «Проблемы строительного комплекса России» (Уфа, 1999, 2000, 2001, 2002), где отдельные работы отмечены дипломами; на Всероссийских конференциях: «Метрологическое обеспечение эксплуатации и хранения технических объектов» (Москва, 1999), «Проблемы прочности материалов и сооружений на транспорте» (Череповец, 2002); на конференциях строительных вузов: «Исследования в области архитектуры, строительства и охраны окружающей среды» (Самара, 2001), «Новое в инве-

стиционных процессах и технологиях строительного производства» (Москва, 2001), «Строительство-2001» (Ростов-на-Дону, РГСУ, 2001).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка использованных источников и четырех приложений. Общий объем работы составляет 129 страниц, 34 рисунка, 29 таблиц. Список использованных источников включает 121 наименование.

**На защиту выносятся:**

- результаты экспериментальных исследований по изучению физико-механических свойств пропитанных серой материалов на цементной основе;
- критерии оптимизации режима пропитки серой и вывод критериальных уравнений регрессии;
- анализ структуры пропитанных серой материалов и её связи со свойствами изделий на основе этих материалов;
- экспериментальные данные по исследованию ускоренного старения тонкостенных изделий на цементной основе;
- технологические параметры и режимы пропитки тонкостенных изделий;
- конструкция пропиточной установки;
- технико-экономическая оценка эффективности пропитки серой тонкостенных изделий на цементной основе.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** раскрывается актуальность темы, формулируются цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** содержит анализ литературных данных и патентных источников по технологии, свойствам и опыту применения тонкостенных изделий на цементной основе на примере цементностружечных плит (ЦСП), асбестоцементных листов и цементного фибролита, дает представление о технологии модифицирования строительных материалов серой, приводит данные о поровой

структуре исследуемых изделий на цементной основе и объясняет физические явления, происходящие при пропитке пористых материалов.

Основы технологии модифицирования серой материалов на цементной основе заложены в трудах Ю.М. Баженова, А.Н. Волгушева, В.П. Манзий, Ю.И. Орловского, В.В. Патуроева, З.Н.Цилосани и др.

Вопросам связи пропиточного эффекта расплава серы с поровой структурой материалов на цементной основе посвящены работы И.К. Касимова, И.И. Бернея, В.Г. Микульского, М.Г. Мальцева, Р.Н. Мачавариани, Л.А. Малининой, П.П. Ступанченко. Показано, что полноценная пропитка цементного камня происходит в определенных интервалах эффективных радиусов микропор и микрокапилляров.

Научные представления о технологии и свойствах пропитанных материалов на цементной основе как структур композиционного типа с соответствующими эффектами аддитивности и синергетики развиты в трудах В.Г. Батракова, Г.И. Бердова, В.В. Козлова, В.И. Соломатова, Д.А.Учингуса, В.М. Хрулева и зарубежных специалистов – В.Рамачандрана, Р.Грегора, М. Штейнберга, Д.Каретта и др. В этих работах цементный камень, пропитанный серой, рассматривается как композиционный материал с повышенной прочностью, жесткостью и значительно улучшенными гидрофизическими и антикоррозийными свойствами.

В работах В.В. Горетого, Г.С. Джимшелейшвили, Ж.Б. Бекболотова, А.Ю.Хашимова описаны конструкции 1-, 2- и 3- камерных установок для пропитки изделий в расплаве серы по режимам «прогрев», «прогрев-холодная ванна» и «вакуум - атмосферное давление». Эти установки рассчитаны на пропитку объемных изделий. Тонкостенные крупноформатные изделия требуют другой конструкции камер для работы в режиме «прогрев – холодная ванна». Чем быстрее горячий расплав сменяется холодным, тем более значителен эффект вакуумного всасывания серы, что больше согласовывается с технологией пропитки тонкостенных изделий на цементной основе.

Этот физический эффект в совокупности со специфическим поровым строением исследуемых изделий лег в основу научной гипотезы о возможности достичь с помощью предлагаемой технологии достаточно глубокой пропитки, усиления связи цементной матрицы с армирующими заполнителями (древесной стружкой и шерстью, волокнами асбеста и др.), значительного повышения прочности и жесткости серно-цементных материалов, обеспечения формостабильности изделий.

**Вторая глава** содержит описание методик и методов исследования.

Объекты исследования: цементностружечные плиты – крупноформатные листовые изделия из тонких древесных стружек, объединенных цементной матрицей, содержащей химические добавки; асбестоцемент – композиционный материал, в матрице которого (цементный камень) распределены тонкие волокна асбеста; фибролит – плитный материал из специально нарезанных тонких древесных стружек (древесной шерсти), цементного вяжущего и химических добавок.

В экспериментах использовались тонкостенные изделия на цементной основе со следующими характеристиками:

1) цементностружечные плиты марки ЦСП-1 толщиной 12 и 16 мм (ГОСТ 28816-86) производства Стерлитамакского завода ЦСП, плотность плит 1300-1400 кг/м<sup>3</sup>, состав древесных стружек – береза и осина примерно в соотношении 1:1, связующие – портландцемент М500 (ГОСТ 10178-86), добавки к связующему – водные растворы сульфата алюминия, силиката натрия и гидроксида кальция;

2) плоские асбестоцементные листы марки А (ГОСТ 181184-75) плотностью 1600-1800 кг/м<sup>3</sup>, толщиной 8 и 12 мм, состоящие на 85% из портландцемента М500 и на 15% – из хризотилового асбеста с длиной волокон 5-7 мм, толщиной 30-40 мкм с внутренней полостью 5 мкм;

3) цементный фибролит марки Ф-500 (конструкционный) по ГОСТ 8928-81 плотностью 450-500 кг/м<sup>3</sup>, толщина плит 30 и 50 мм при габаритах до

3000x1200 мм, связующее – портландцемент М500 с добавками водных растворов хлорида кальция и силиката натрия, наполнитель – древесная шерсть из сосны и осины длиной до 500 мм, шириной 1-5 мм, толщиной 0,2-0,7 мм.

Пропитку образцов тонкостенных изделий проводили на специально сконструированной автором лабораторной двухкамерной установке. В опытах использовали серу – продукт переработки сернистой нефти на Ново-Уфимском нефтеперерабатывающем заводе (г.Уфа). В соответствии с ГОСТ 127.1-93 сера имеет плотность 2,06 г/см<sup>3</sup>, температуру плавления 112,8 °С, вязкость расплава при 155<sup>0</sup>С - 6,5 МПа·с, поверхностное натяжение  $5,4 \cdot 10^{-2}$  Н/м.

Эксперименты по определению предела прочности на сжатие и растяжение при изгибе, модуля упругости и водопоглощения проводили в лабораторных условиях (в т.ч. в лаборатории Стерлитамакского завода ЦСП) в соответствии с требованиями соответствующих ГОСТ. Для оценки скорости и глубины проникания воды в толщу изделий на цементной основе определяли коэффициент диффузии деформационным методом по кинетике разбухания образцов. Для изучения поведения ЦСП при одностороннем увлажнении испытывались свободно опертые плиты при воздействии переменных температурно-влажностных условий.

Для определения стойкости и прогнозных оценок проводили ускоренные циклические испытания: образцы выдерживали в воде 8 ч при температуре 90<sup>0</sup>С, затем высушивали в течение 16 ч при 70<sup>0</sup>С.

Математическое моделирование процесса пропитки осуществили на примере ЦСП, планирование эксперимента - по несимметричному плану 2-го порядка. Рентгенограммы материалов получали с помощью дифрактометра ДРОН-3М методом пошагового сканирования. Для изучения микроструктуры образцов использовали сканирующий электронный микроскоп.

Обработку и анализ экспериментальных данных производили с применением методов математической статистики.

**Третья глава** описывает и анализирует показатели физико-механических и гидрофизических свойств материалов на цементной основе, модифицированных серой, дает теоретическое обоснование полученных результатов. Выполненные эксперименты показали, что пропитка серой изделий на всю толщину обеспечивает высокий прирост прочности на растяжение при изгибе у ЦСП (до 182%), менее значительный у фибролита (до 65%) и асбестоцемента (до 50%) (рис.1). Такие показатели соответствуют степени пропитки материалов серой по массе: для ЦСП – 49%, цементного фибролита – 55%, асбестоцемента – 20%. Значительное улучшение показателей прочности у пропитанных расплавом серы материалов объясняется высокими прочностными показателями закристаллизованной в порах серы: предел прочности при сжатии для неё составляет 25-30 МПа, на растяжение при изгибе – 6-8 МПа.

У ЦСП и фибролита прочность растет быстрее для изделий большей толщины, что объясняется возрастанием дефектности структуры при увеличении толщины плит и многослойностью этих материалов. У асбестоцемента, имеющего более плотную структуру и состоящего из одного монолитного слоя, разброс прироста прочности в зависимости от толщины не наблюдается.

Из-за различной плотности пропитываемых материалов изменчивость результатов измерения предела прочности на растяжение при изгибе проявляется по-разному, однако для всех пропитанных изделий она ниже, чем у непропитанных образцов. Снижение изменчивости объясняется меньшей дефектностью структуры материалов после пропитки, причем заметнее это проявляется у фибролита.

Результаты экспериментов показывают, что при пропитке серой образуются более прочные и усовершенствованные по структуре композиционные материалы с уплотненной цементной связкой и формостабилизированными, упрочненными заполнителями. Наибольший относительный прирост прочности на растяжение при изгибе у фибролита и ЦСП позволяет заключить, что плит-

ные изделия на основе древесно-цементного композита наибольшим образом подходят для модификации расплавом серы.

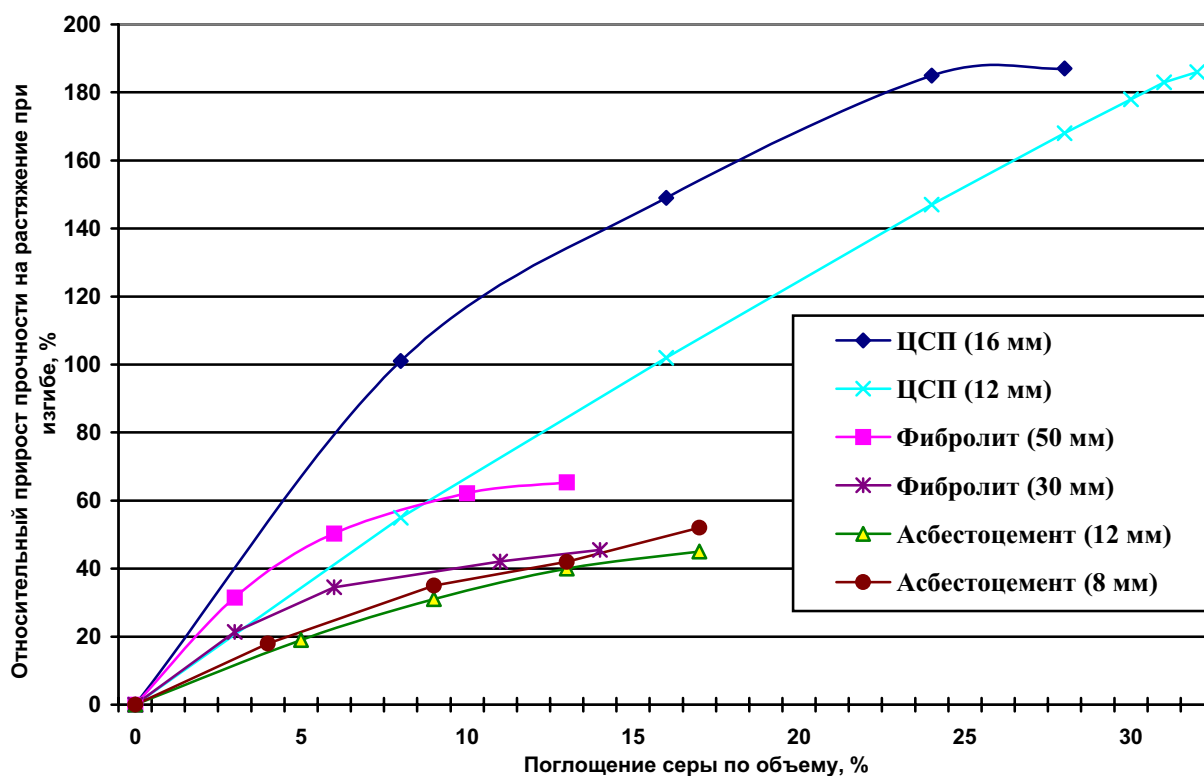


Рис. 1. Изменение относительной прочности на растяжение при изгибе в зависимости от толщины образца и количества поглощенной при пропитке серы

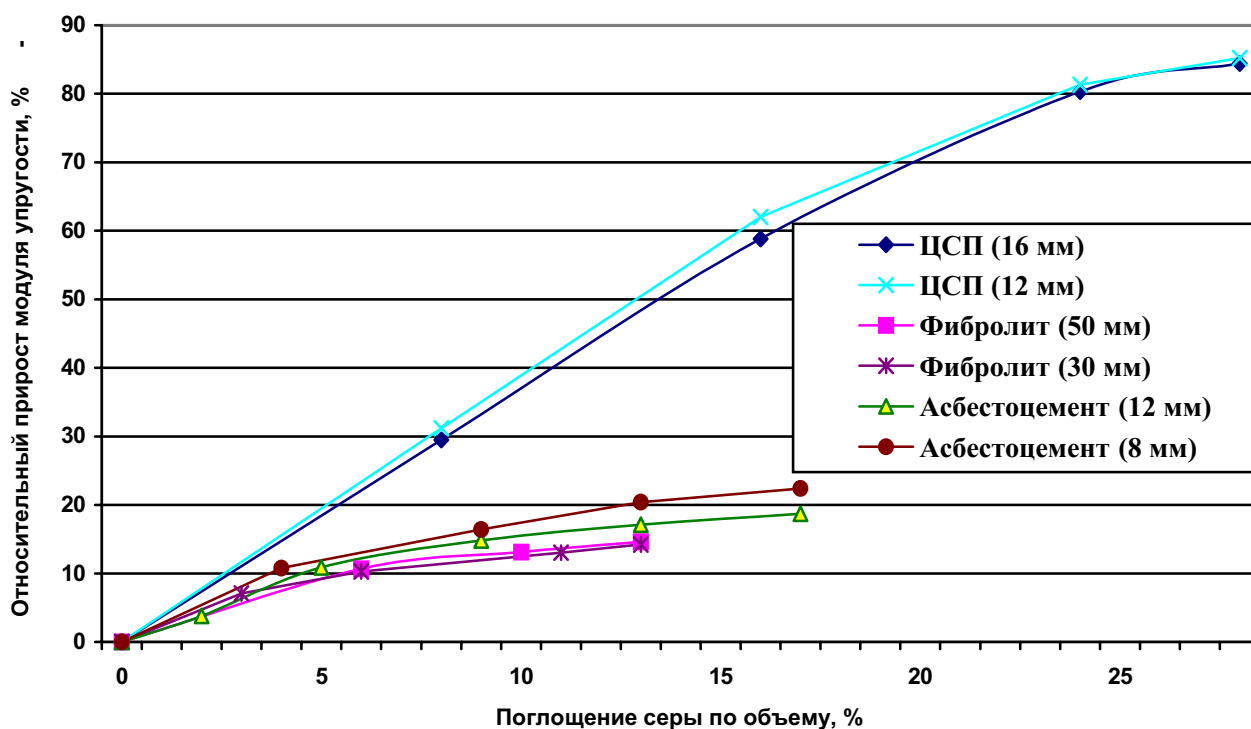


Рис. 2. Относительное увеличение модуля упругости ЦСП, асбестоцемента, фибролита

Присутствие серы в структуре материалов на цементной основе по-разному влияет на их модуль упругости (рис.2). Эксперименты показали, что в отличие от прочностных характеристик пропитанных серой материалов модуль упругости не зависит от толщины пропитываемых изделий.

При пропитке серой модуль упругости тонкостенных плитных изделий на цементной основе повышается в соответствии с законом аддитивности композиционных материалов, что позволяет получать материалы с заданной жесткостью. При этом общий модуль упругости определяется по формуле

$$E = E_1Q_1 + E_2Q_2, \quad (1)$$

где  $E_1$  и  $E_2$ — модули упругости компонентов, а  $Q_1$  и  $Q_2$  - их объемные доли.

Влияние пропитки серой на водопоглощение проверено на образцах ЦСП экспериментально и методом математического моделирования процесса пропитки с учетом толщины изделия и времени его выдержки в «горячей» (155°С) и «холодной» (120°С) ваннах. Получено уравнение

$$W = 20,83 - 10,326t_1 - 57,06t_2 - 0,429d + 5,672t_1 \cdot t_2 + 0,263t_1 \cdot d + 0,3t_2 \cdot d + 1,174t_1^2 + 60,656t_2^2, \quad (2)$$

где  $t_1$  и  $t_2$  - соответственно время «горячей» и «холодной» пропитки, ч;

$d$  – толщина ЦСП, мм;  $W$ - водопоглощение по массе за 24 часа, %.

У ЦСП физико-механические характеристики начинают значительно снижаться при увеличении влажности плит более 15%. У немодифицированных серой ЦСП после 1 часа выдержки в воде относительная влажность за счет водопоглощения увеличивается с 10 до 17%, а после 24 часов – уже до 24%. Поэтому ЦСП не рекомендуются для применения в конструкциях, подверженных атмосферному воздействию, без защиты торцов и пластей плит специальными окрасочными составами. У пропитанных серой ЦСП относительная влажность после выдержки в воде даже в течение 14 суток возрастает всего до 14%. Эти результаты позволяют рекомендовать пропитанные серой ЦСП в конструкциях, подверженных атмосферным воздействиям, без дополнительной защитной обработки.

Экспериментальные результаты зависимости водопоглощения ЦСП от степени пропитки серой по массе приведены на рис. 3.

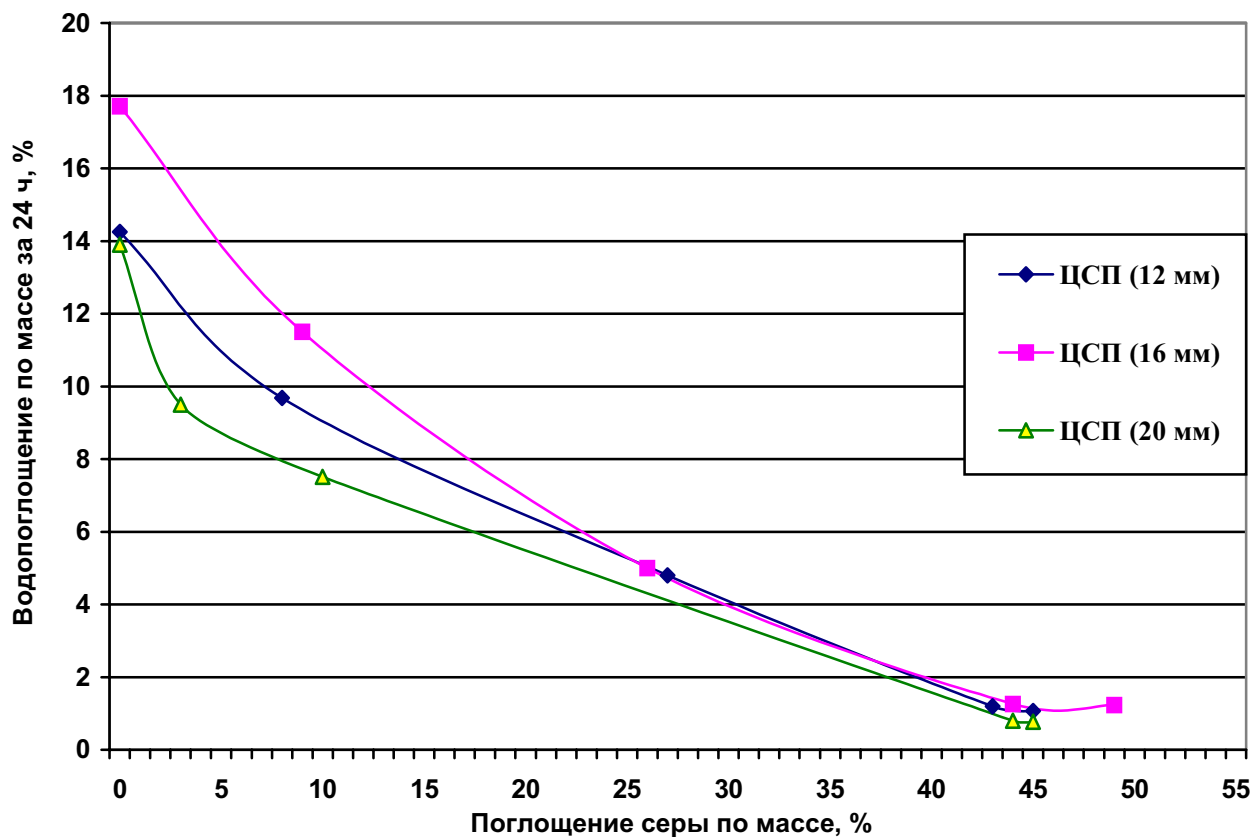


Рис. 3. Зависимость водопоглощения от степени пропитки ЦСП серой.

Водопоглощение асбестоцемента снижается почти пропорционально степени пропитки серой. При максимальном содержании серы 20% по массе асбестоцемент практически не поглощает воду. Оптимальной следует считать 15-17%-ную пропитку серой, при которой водопоглощение асбестоцементных листов несущественно. Для снижения водопоглощения фибролитовых плит в 2 раза достаточно 10%-ной пропитки серой по массе – при этом пропитываются только наружные слои на глубину 3-4 мм, внутри фибролит не теряет «полезной» пористости.

Кинетика проникания влаги в тонкостенные изделия, оцениваемая по коэффициенту диффузии воды в толщу изделий, при пропитке серой в большей степени снижается у асбестоцементных плит и ЦСП и в меньшей – у плит цементного фибролита (табл. 1), у которых в структуре преобладает древесный компонент (до 80%).

Основные свойства тонкостенных изделий на цементной основе, пропитанных расплавом серы

	Свойства	Вид изделия					
		ЦСП		Асбестоцемент		Фибролит	
		непропитанные	пропитанные	непропитанные	пропитанные	непропитанные	пропитанные
1	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	1350	1960	1800	2160	500	575
2	Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа	13,4	38,0	23	34,5	1,3	1,7
3	Модуль упругости, МПа:	3900	7100	15000	18000	500	535
4	Водопоглощение за 24 ч, %	12,3	1	18	1,5	45	23
5	Коэффициент диффузии воды, 10 <sup>-7</sup> см <sup>2</sup> /с	121,4	15,5	98,2	32,4	104,6	28,3

Испытания на коробление при одностороннем увлажнении показали значительное (в 7-8 раз) снижение максимальных деформаций коробления свободно опертой плиты ЦСП. Подобные результаты объясняются значительным снижением водопоглощения плит после модификации серой и возрастанием их модуля упругости. Очевидно, что и внутренние напряжения в пропитанной серой плите, возникающие при стесненном короблении, будут значительно ниже, чем у не модифицированных ЦСП.

Изменение свойств пропитанных серой тонкостенных изделий на цементной основе в абсолютном выражении приведены в табл. 1. Степень пропитки серой по массе при этом составила для ЦСП – 45%, асбестоцемента – 17%, фибролита – 15%.

**Четвертая глава** содержит структурный анализ тонкостенных изделий на цементной основе и результаты их испытаний на ускоренное старение. Для

выявления механизма действия серы при пропитке тонкостенных изделий на цементной основе исследована их пористая структура до и после пропитки.

Общая пористость твердеющего цементного камня, являющегося матрицей изучаемых композитов, определяется следующей зависимостью:

$$P_{\text{цем}} = [w / c - \theta (\vartheta_0 - 1)] / (w / c + 1), \quad (3)$$

где  $w$ - водоцементное отношение;  $c$  - отношение плотности воды и цемента;  $\theta$  - степень гидратации цемента;  $\vartheta$  - коэффициент увеличения объема твердой фазы при гидратации цемента.

Пористость древесных заполнителей в ЦСП и фибролите:

$$P_{\text{зан}} = \rho_0 / \rho_{\text{дер}}, \quad (4)$$

где  $\rho_0$  – плотность древесины с учетом ее обжатия при прессовании плит кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{дер}}$  - плотность древесной фазы (для всех пород  $\rho_{\text{дер}} \approx 1500$  кг/м<sup>3</sup>).

В асбестоцементе капилляры волокон хризотил-асбеста не доступны для пропитки серой.

Объем макропор-пустот на границе между заполнителем и цементным камнем:  $V_{\text{макро}}^{\text{пор}} = 1 - V_{\text{цем}} - V_{\text{зан}}$ , (5)

где  $V_{\text{цем}}$  - объем цементной матрицы;  $V_{\text{зан}}$  - объем заполнителя.

Общий объем пор включает поры цемента, заполнителя и пустот:

$$V^{\text{пор}} = V_{\text{зан}}^{\text{пор}} + V_{\text{цем}}^{\text{пор}} + V_{\text{макро}}^{\text{пор}}. \quad (6)$$

Наибольшую пористость в исходном состоянии имеют фибролитовые плиты – 76%, далее ЦСП – 49%, наименьшую - асбестоцементные листы – 37%. После полной пропитки материала серой пористость составила для фибролита – 12%, асбестоцемента – 20%, ЦСП – 19%.

Характер поровой структуры древесно- и асбестоцементных композитов до и после пропитки серой определяли методом капиллярной конденсации, который позволяет фиксировать поры размером 110 нм и менее. Как видно из диаграмм дифференциальной пористости (рис. 4, 5) объем мелких пор ( $r < 20$  нм) до и после пропитки серой во всех изделиях не претерпел никаких изменений.

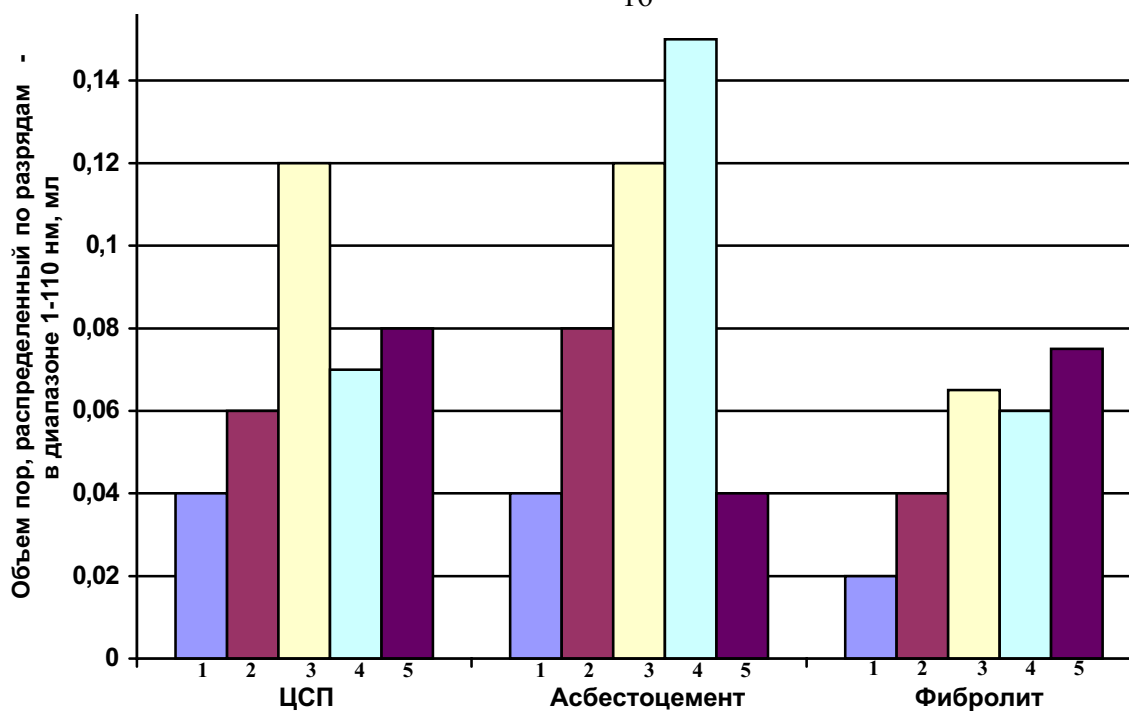


Рис. 4. Диаграмма дифференциальной пористости непропитанных серой ЦСП, фибролита и асбестоцемента. Радиус пор, нм: 1 –  $r \leq 5$ ; 2 –  $5 < r \leq 20$ ; 3 –  $20 < r \leq 50$ ; 4 –  $50 < r \leq 80$ ; 5 –  $80 < r \leq 110$

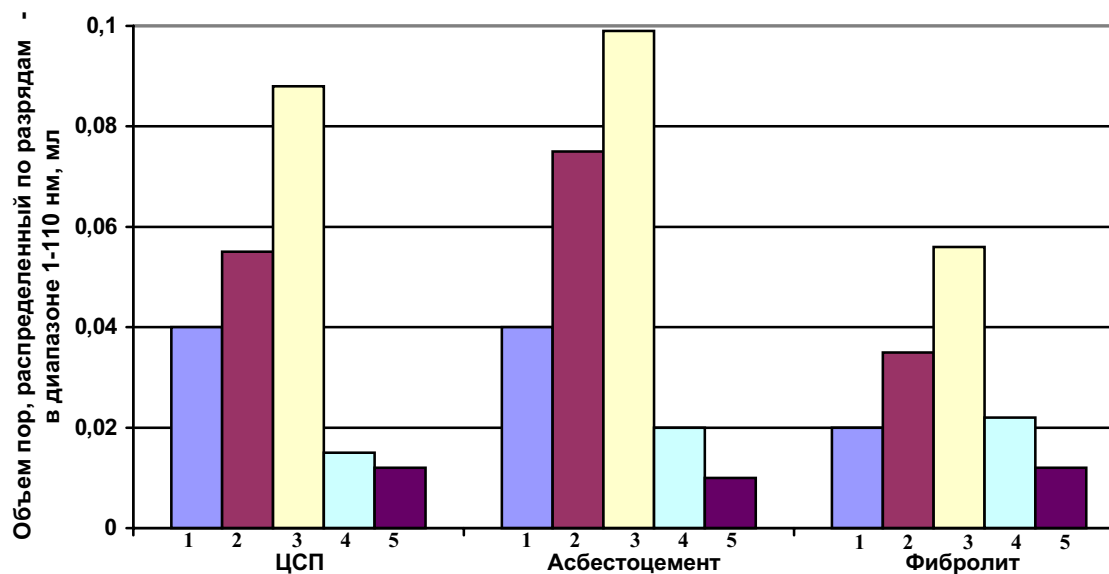


Рис. 5. Диаграмма дифференциальной пористости пропитанных серой ЦСП, фибролита и асбестоцемента. Радиус пор, нм: 1 –  $r \leq 5$ ; 2 –  $5 < r \leq 20$ ; 3 –  $20 < r \leq 50$ ; 4 –  $50 < r \leq 80$ ; 5 –  $80 < r \leq 110$

Незначительно уменьшился объем пор на границе между порами капиллярного размера и порами гелевого размера ( $r=50$  нм). И почти полностью оказались заполненными серой поры размерами  $50 < r < 110$  нм. Суммарные объемы пор после пропитки серой, определенные теоретически и экспериментально,

практически совпадают, что говорит о том, что поры больших размеров ( $r > 110$  нм) полностью заполняются серой.

Таким образом, теоретически и экспериментально установлено приблизительное сходство распределения пор и микропустот по размерам в тонкостенных изделиях на цементной основе, армированных пористыми волокнами. Учитывая это, можно сделать вывод о возможности и целесообразности применения единой технологии модифицирования таких изделий серой. Кроме того, экспериментально определен минимальный размер пор в тонкостенных изделиях на цементной основе, доступный для пропитки расплавом серы: сера почти полностью заполняет поры размером более 50 нм, а более мелкие поры являются для нее практически недоступными.

Фазовый состав цементного камня в контактной зоне с древесным наполнителем в непропитанных серой ЦСП представлен: кальцитом  $\text{CaCO}_3$  по линиям ( $10^{-10}$  м);  $d=3,85; 3,01; 2,46; 2,32; 2,14; 1,927; 1,876$ ; небольшим количеством  $\text{Ca(OH)}_2$   $d=2,64; 1,927$ ; гидратными новообразованиями: гидросульфатоалюминатом кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ,  $d=9,8; 5,6; 4,8; 2,48$ , гидросиликатом кальция  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $d=3,03; 1,821$  и небольшим количеством гидрохлоралюмината кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $d=7,9 \cdot 10^{-10}$  м. Фазовый состав цементного камня пропитанных серой ЦСП представлен теми же новообразованиями, что и у непропитанных образцов, а также собственно серой. При этом в пропитанных образцах нет новообразований с участием серы, т.е. она не вступает в химические реакции с компонентами цементного камня и древесины, что могло бы пагубно сказаться на свойствах материалов.

Электронная микроскопия при увеличении в 100-1000 раз показывает, что сера глубоко проникает в поры, образует множественные точечные контакты, обеспечивающие сцепление с поверхностью пор, и кольматирует их. При этом остаются свободными мельчайшие капилляры, по которым происходит ограниченное водопоглощение. Последнее обстоятельство позволяет проводить ускоренные испытания по циклическому режиму «увлажнение-высушивание» и на

основании результатов этих испытаний делать прогнозные оценки долговечности (микрофотографии использованных в опытах образцов приведены на рис. б).

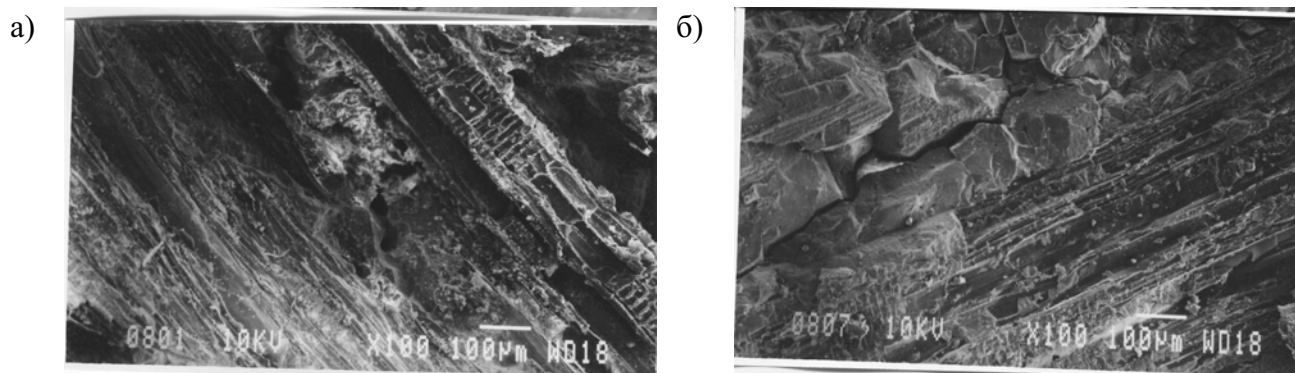


Рис. 6. Электронные микрофотоснимки пропитанных серой ЦСП: а) - до испытаний на старение; б) - после 5 циклов ускоренных испытаний (увеличение 100х)

Так, по результатам ускоренных испытаний установлена зависимость изменения предела прочности пропитанных серой ЦСП на сжатие от числа циклов попеременных воздействий:

$$R_{сж} = R_{сж}^0 e^{-0,0262N}, \quad (7)$$

где  $R_{сж}^0 = 40,5$  МПа - начальный предел прочности на сжатие;  $N$  - число циклов попеременного замачивания – высушивания.

Получена формула для определения срока эксплуатации  $M$  (годы), после которого предел прочности на сжатие достигает расчетного значения:

$$M = -\frac{\Psi_u}{k_0 \Psi_1} \cdot \ln \frac{R(M)}{A}, \quad (8)$$

где  $\Psi_u$  и  $\Psi_1$  – температурно-влажностные параметры цикла и одного года эксплуатации;  $A$  и  $k$  – константы, определяемые по результатам ускоренных испытаний;  $R(M)$  – заданный уровень прочности после  $M$  лет эксплуатации.

Расчеты показывают, что у непропитанных ЦСП предел прочности при сжатии снизится на 30% через 6,5 лет эксплуатации, а у модифицированных серой - через 20,8 лет. Таким образом, пропитка снижает скорость старения модифицированных серой ЦСП более чем в 3 раза.

Ухудшение механических свойств композитов при старении можно объяснить главным образом снижением сцепления серы с поверхностью пор в структуре модифицированного материала. Электронно-микроскопические снимки подтверждают это заключение (рис.6).

**Пятая глава** посвящена разработке технологии пропитки серой тонкостенных изделий на цементной основе и конструированию пропиточной установки. Теоретической базой режимов пропитки послужило исследование скорости и глубины проникания серы в материал с учетом коэффициента проницаемости, которой определяли по кинетике поглощения серы образцами, используя уравнение

$$D = a^2 \ln[(Q_3 - Q_1)/(Q_3 - Q_2)] / [\pi^2 (t_3 - t_2)], \quad (9)$$

где  $D$  - коэффициент проницаемости, см<sup>2</sup>/с;  $a$  - толщина образцов, см;  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$  – привес образцов после выдержки в расплаве серы в течение  $t_1=1800$  с,  $t_2=3600$  с,  $t_3=7200$  с.

Полученные значения  $D$  ( $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) составляют для ЦСП, фибролитовых плит и асбестоцементных листов соответственно 46,2; 38,3; 11,5. Из этих данных следует, что сера лучше проникает в ЦСП, по сравнению с фибролитом и асбестоцементом. По найденным значениям коэффициента проницаемости определены следующие технологические параметры пропитки:

а) время пропитки  $t = (a/2 - \delta_0)^2 / (3600\pi D)$ , ч (10)

б) глубина пропитки  $\delta = \sqrt{3600\pi D t} + \delta_0$ , см (11)

где  $a$  - толщина изделия, см;  $\delta_0$  – глубина проникания серы за время выдержки в «холодной» ванне, см.

На основании результатов исследований структуры тонкостенных изделий на цементной основе сконструирована пропиточная установка, работающая по рассчитанному и экспериментально проверенному режиму (патент РФ на изобретение №2165843). Предложенное устройство (рис. 7) предназначено для пропитки серой изделий, плит и листов, в том числе цементностружечных плит,

фибролита, асбестоцемента и др.

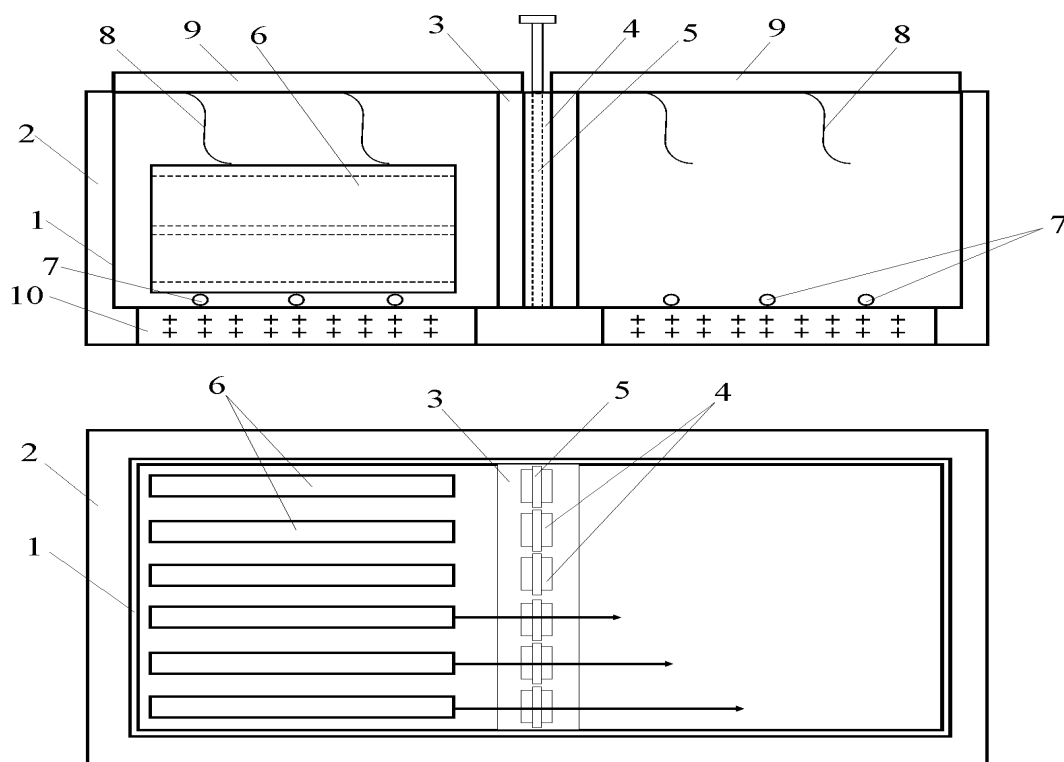


Рис. 7. Ванна для пропитки панельно-щитовых и плитно-листовых изделий в расплаве серы:

- 1 – корпус; 2 – теплоизолированные стенки; 3 – теплоизолированная перегородка;  
 4 – окна в перегородке; 5 – шибер; 6 – пакеты изделий; 7 – роликовые катки;  
 8 – прижимные щетки; 9 – крышка; 10 – теплоэлектронагреватели.

Установка представляет собой двухкамерную ванну 1 с теплоизолированными стенками 2. В теплоизолированной перегородке 3, разделяющей ванну на две камеры, имеются узкие вертикальные окна 4, закрываемые шиберами 5. Пропитываемые изделия 6 погружают в «горячую» камеру с расплавом серы, разогретым до 155-160°C, устанавливают на роликовые катки 7 и прижимают щетками 8, прикрепленными к низу крышек 9. Изделия выдерживают в «горячей» камере в течение времени, необходимого для пропитки изделий на расчетную глубину. Затем открывают окна и перемещают изделия в «холодную» камеру (120-125°C), не снимая крышек. В «холодной» камере происходит дополнительное вакуум-всасывание расплава в поровую структуру изделий.

Разогрев серы в камерах до необходимой температуры производится теплоэлектронагревателями 10. Продолжительность выдержки в каждой из камер

зависит от габаритов изделий и плотности материалов. Время загрузки - выгрузки, продолжительность выдерживания изделий в камерах, время разогревания серы, профилактические осмотры определяют рабочий цикл установки. При пропитке изделий из ЦСП производительность установки около 1800 м<sup>3</sup>/год. При этом расход электроэнергии составляет 234356 кВт/ч или, примерно, 130 кВт/ч на 1 м<sup>3</sup> пропитываемого материала.

Опытная проверка технологии осуществлена при пропитке серой щитов опалубки из ЦСП на объектах ОАО «Строительный трест №3», г.Уфа. Расчетный экономический эффект от пропитки щитов серой составляет 16724 тыс.руб. в год (при производительности 1800 м<sup>3</sup>/год). Эффект обусловлен более чем трехкратным увеличением срока службы модифицированных изделий. При этом чистая прибыль от работы пропиточной установки по производству тонкостенных изделий, модифицированных расплавом серы, без учета расширения рынков их сбыта составляет 268,9 тыс.руб. в год.

## **ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ**

1. Теоретическими расчетами и экспериментальными исследованиями порового пространства тонкостенных изделий на цементной основе установлено сходство распределения по размерам пор и микропустот, указывающее на возможность и целесообразность применения единой технологии модифицирования серой указанных изделий с использованием специально сконструированной пропиточной установки, работающей по одинаковому тепловому режиму для всех изделий. Определен минимальный размер пор, доступный для пропитки расплавом серы в тонкостенных изделиях на цементной основе – 50 нм.
2. Результаты исследований показывают, что при пропитке серой ЦСП, асбестоцемента и фибролита образуются усовершенствованные по структуре композиционные материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками. Наиболее чувствительными характеристиками к объему поглощенной серы по показателям статистической обработки являются предел

прочности на растяжение при изгибе и модуль упругости. Стабилизация этих свойств по мере поглощения серы указывает на повышение однородности структуры пропитываемых материалов, а статистическая обработка полученных результатов показывает, что пропитанный серой материал имеет менее искаженные структурными дефектами физико-механические характеристики. Это позволяет рассчитывать вклад серы в модуль упругости пропитанного материала по принципу аддитивности свойств композиционных материалов импрегнированной структуры.

3. Установлено, что в отличие от пропитки серой массивных цементных изделий (бетонных блоков и плит, блоков арболита и др.) вычисленная степень поглощения серы тонкостенными изделиями не зависит от размеров пропитываемых сортиментов, что позволяет без дополнительных расчетов или проверки распределения серы по сечению сортимента быть уверенным в пропитке изделия по всей толщине и производить расчет конструкций без поправки на разномодульность материала по сечению.
4. Рентгеноструктурный анализ показал, что при пропитке серой пористых цементных изделий реализуются чисто физические механизмы взаимодействия серы с компонентами цементных изделий, позволяющие объяснить причину повышения их прочности и модуля упругости при пропитке серой вследствие понижения пористости, улучшения сцепления между матрицей и наполнителем, повышенного сопротивления распространению трещин и значительного понижения концентрации напряжений.
5. Выявлена возможность прогнозирования глубины проникания серы в толщу материала, при этом установлено, что для тонкостенных изделий отсутствует влияние размеров поверхности на глубину проникания серы поперек плоскости. Впервые разработана методика расчетного определения необходимого времени выдержки изделий в расплаве серы в зависимости от требуемой глубины проникания расплава для каждого вида цементного изделия при пропитке по методу «прогрев – холодная ванна».

6. На примере ЦСП предложен метод прогнозной оценки старения и определения долговечности тонкостенных изделий на цементной основе с применением закона действующих масс. Испытания на ускоренное старение по этому методу показали значительное увеличение долговечности модифицированных расплавом серы изделий по сравнению с исходными.
7. Разработаны общие для всех исследуемых видов тонкостенных изделий на цементной основе технология пропитки расплавом серы и конструкция пропиточной установки, которые имеют существенные экономические преимущества по сравнению с известными технологиями и оборудованием. Проведен теплотехнический расчет пропиточной ванны с определением необходимой потребности в электроэнергии и подбором ТЭНов. Установка и способ пропитки признаны изобретением (патент РФ № 2165843).
8. Расчетный экономический эффект от использования предлагаемой технологии пропитки на запроектированной пропиточной установке составляет 16724 тыс. руб. (при пропитке 1797,1 м<sup>3</sup> ЦСП в год). Эффект обусловлен увеличением срока службы модифицированных серой изделий. При этом чистая прибыль от использования предлагаемой технологии без учета расширения рынков сбыта составляет 268,9 тыс. руб. в год.

**Основные положения диссертации** изложены в 15 публикациях, в т.ч.:

1. **Хасанов Р.Р., Хрулев В.М., Мартынов К.Я., Мальцев М.Г., Хасанов Р.Ш.** Контроль температурного режима при защитной пропитке цементностружечных плит и панельно-щитовых изделий из них по методу «прогрев – холодная ванна» // Метрологическое обеспечение эксплуатации и хранения технических объектов: Сб. тр. –М., 1999. –С.93-94.
2. **Хасанов Р.Р., Бабков В.В.** Исследование влияния поровой структуры цементностружечных плит на глубину пропитки расплавом серы // Проблемы строительного комплекса России: Сб. тр. –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. -С.37-38.
3. **Сокольская Ю.Б., Хрулев В.М., Бабков В.В., Хасанов Р.Р.** Усиление адгезионного взаимодействия в древесно-цементных композитах методом модифи-

цирования заполнителя // Исследования в области архитектуры, строительства и охраны окружающей среды: Сб. тр. – Самара: СамГАСА, 2001. – С.90-91.

4. **Тинеев Р.Б., Хасанов Р.Р., Бабков В.В.** Оптимизация технологии пропитки цементностружечных плит расплавом серы // Новое в инвестиционных процессах и технологиях строительного производства: Сб. тр. РИА. Секция «Строительство». – М., 2001. – С.161-165.

5. **Хасанов Р.Р.** Исследование влияния пропитки в расплаве серы на влажностные деформации цементностружечных плит // Проблемы строительного комплекса России: Сб. тр. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2001. – С.28-29.

6. **Бердов Г.И., Хрулев В.М., Бабков В.В., Хасанов Р.Р.** Повышение жесткости и прочности цементностружечных плит при пропитке серой // Использование отходов и местного сырья в строительстве: Сб. тр. – Новосибирск: НГАУ, 2001. – С.55-59.

7. **Бабков В.В., Хасанов Р.Р., Хрулев В.М.** Расчетный модуль упругости цементностружечных плит, модифицированных серой // Проблемы строительного комплекса России: Сб. тр. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002. – С.37-29.

8. **Хасанов Р.Р., Бабков В.В., Мальцев И.М., Хрулев В.М.** Повышение прочности тонкостенных цементных изделий импрегнационным способом. // Проблемы прочности материалов и сооружений на транспорте: Сб. тр. – Череповец: ЧГУ, 2002. – С.84-86.

9. Пат. 2165843. РФ. Способ пропитки деревянных щитов опалубки и устройство для его осуществления / **Мальцев М.Г., Хрулев В.М., Хасанов Р.Р., Сокольская Ю.Б.** – №99122533/04; заявлено 26.10.1999; опубл. 27.04.2001 Бюл. №12. Приоритет от 26.10.1999. – 8 с.