



ISSN 2587-9006

Воронежский государственный
технический университет

Химия, физика и механика
материалов

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выпуск № 4 (19), 2018

*ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»*

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ
- ФИБРО - И ПЕНОБЕТОНЫ
- СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СЫРЬЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ
- ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
- МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
- ТЕХНОСФЕРНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
- ДИСКУССИОННАЯ ПЛОЩАДКА
- НАУКОМЕТРИЯ. ХРОНИКА. БИБЛИОГРАФИЯ

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит 4 раза в год

Учредитель и издатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Ранее журнал выходил под названием «Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения»

Главный редактор – д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков
Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.Т. Перцев
Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.А. Небольсин
Ответственный секретарь – канд. хим. наук, доц. О.Б. Кукина

Редакционная коллегия:

д-р техн. наук, проф. Д.Е. Барабаш (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина»); д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук, проф. М.С. Гаркави (г. Магнитогорск, МГТУ им. Г.И. Носова); д-р техн. наук, проф. С.С. Глазков (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р техн. наук, проф. В.Я. Манохин (г. Воронеж, ВГТУ), д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ш.М. Рахимбаев (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова); д-р хим. наук, проф. Г.В. Славинская (г. Воронеж, ВГТУ); д-р хим. наук, д-р техн. наук, проф. И.С. Суровцев (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. О.В. Тараканов (г. Пенза, ПГУАС), д-р техн. наук, проф. А.А.Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р хим. наук, проф. Е.А. Тутов (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Шитикова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов, ТГГУ).

В издании публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников ВГТУ и других образовательных, научных, научно-производственных организаций по проблемам химии и физики строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химических методов диагностики, контроля качества и безопасности материалов, применяющихся в строительстве и технике; по техносферной безопасности.

Издание рекомендуется специалистам по промышленному и гражданскому строительству, материаловедцам, технологам, инженерам, научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам и студентам архитектурно-строительных и технических учебных заведений.

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6419
тел.: (473) 2369350, (473)2717617
E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru, lgkkn@rambler.ru

УДК 691.168

**ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ
НАНОДОБАВОК В ТЕХНОЛОГИЯХ ДОРОЖНОГО
СТРОИТЕЛЬСТВА**

Е.Ю. Гущина, О.В. Артамонова, А.В. Еремин*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Гущина Елена Юрьевна, E-mail: u00303@vgasu.vrn.ru*

В статье проведен анализ основных направлений использования нанодобавок для модификации грунта, оснований и дорожных одежд. Показано, что наиболее оптимальными модификаторами дорожных покрытий являются комплексные нанодобавки, состоящие из минеральных и полимер-органических компонентов. Также рассмотрена технология теплый асфальт (WarmMixAsphalt), активно применяемая в Европе и США, которая позволяет снизить затраты на строительство и эксплуатацию автомобильных дорог и обеспечить экологическую безопасность.

Ключевые слова: модифицирование дорожных покрытий, нанодобавки, асфальтобетон, теплый асфальт, автомобильные дороги

**MAIN DIRECTIONS OF APPLICATION OF CONTEMPORARY
NANODABBATICS IN TECHNOLOGIES OF ROAD CONSTRUCTION**

E.J. Gushchina, O.V. Artamonova, A.V. Eremin*

*Voronezh State Technical University, Russian Federation
394006, Voronezh, ul 20-letiya Oktyabrya, 84*

**Corresponding author: Elena J. Gushchina, E-mail: u00303@vgasu.vrn.ru*

The article analyzes the main directions of the use of nanoadditives for modification of soil, foundations and road clothes. It is shown that the most optimal modifiers of road surfaces are complex nano-additives consisting of mineral and polymer-organic components. Warm asphalt technology (Warm Mix Asphalt), which is actively used in Europe and the USA, is also considered, which allows to reduce costs for construction and operation of highways, and to ensure environmental safety of the technology.

Keywords: modification of road surfaces, nanoadditives, asphalt, warm asphalt, highways

Введение. В настоящее время в современных технологиях дорожного строительства все чаще используются различные нанотехнологические приемы и материалы.

Одним из современных направлений получения высокопрочных дорожных покрытий является модифицирование структуры их связующего наночастицами различного состава и морфологии [1-3]. Среди применяемых добавок в технологиях дорожного строительства особое место занимают две большие группы – активные минеральные добавки и добавки на органической основе (полимерные, пластификаторы, суперпластификаторы).

Хорошо известно, что основными частями автомобильной дороги являются *земляное полотно* это комплекс сооружений из грунта, предназначенных для размещения проезжей части и других элементов, сооружений дороги; *дорожная одежда* – многослойная конструкция проезжей части дороги, предназначенная для движения транспортных средств и передающая нагрузку от них на поверхность земляного полотна. В зависимости от категории автомобильной дороги различают несколько типов дорожных покрытий, которые представлены в таблице.

В данной публикации проведен анализ применения наноматериалов и нанотехнологий в дорожном строительстве.

Нанодобавки для модификации грунта и основания

Основным приемом в области укрепления земляного полотна является

модифицирование грунта нанодобавками.

С 2005 года применяется технология строительства дорожных и аэродромных одежд из грунтов, укрепленных полимерами и смесями Nicoflok (добавка разработана предприятием ООО «Никель», Ленинградская область). Данная добавка может быть применена для всех видов грунтов, пригодных к укреплению цементом [4]. Использование данной технологии устройства дорожных одежд, исключает необходимость транспортировки «каменных» материалов к месту их укладки.

Виды покрытий и типы дорожных одежд

<i>Категория</i>	<i>Типы дорожных одежд</i>
I, II	усовершенствованные капитальные:
	цементобетонные – монолитные и сборные
	асфальтобетонные – укладываемые в горячем и теплом состоянии; из прочных щебеночных материалов подобранного состава, обработанные в смесителях вязкими битумами или дегтями
	мостовые из брусчатки и мозаики на каменном или бетонном основании
II, III	усовершенствованные облегченные:
	из щебеночных и гравийных материалов, обработанных органическими вяжущими
	из холодного асфальтобетона
	из грунта, обработанного в установке вязкими битумами щебеночные из естественных каменных материалов и шлаков, а также гравийные
III, IV	переходные:
	из грунтов и местных слабых минеральных материалов, обработанных жидкими органическими вяжущими
	мостовые из булыжного и колотого камня
V	низшие: грунтовые, укрепленные различными местными материалами

С 2007 года фирма «КИНПРО-Систем» из Екатеринбурга для стабилизации грунтов использует немецкую добавку KINPRO NANO-System. Это полимерная нанодобавка, которая набухая, препятствует проникновению, как поверхностной воды, так и грунтовых вод в капилляры основания. Механизм ее использования основан на ионном взаимодействии компонентов стабилизирующей добавки с компонентами грунта.

В 2009 запатентована смесь латекса с механоактивированной целлюлозой – «Упрочнитель цементогрунтовой смеси Российский (УЦГСРос)» [5]. При использовании данной добавки наблюдается образование полимерных армирующих нитей, пронизывающих структуру цементогрунтового камня. Анализ показал, что полимерцементогрунтовая смесь, модифицированная полимерной добавкой «УЦГСРос», обладает наноструктурными свойствами. Технология применения данной смеси является актуальной, т. к. стоимость смеси, модифицированной полимером отечественного производства, ниже стоимости дорожного полимерцементогрунта, модифицированного зарубежными аналогами.

Современные функциональные высокотехнологичные материалы для дорожных одежд

Для дорожных одежд применяются различные функциональные высокотехнологичные материалы, которые получают с использованием современных нанотехнологий. При этом наиболее востребованными для армирования и модифицирования асфальтобетона являются также различные минерально-полимерные нанодобавки.

В 2002 году разработана технология устройства слоев износа из литой эмульсионно-минеральной смеси «Эмульдор» (ФГУП «Свердловскавтодор», Свердловская область). На основе катионных битумных эмульсий «Эмульдор» осуществляются технологии ямочного ремонта и поверхностных обработок автодорог по технологии «Чип-Сил», «Сларри-Сил» [6].

Полимерная добавка PR PLAST S (производитель – французская фирма Products Roads Industry) представляет собой одномерный гранулированный материал сферической формы размером 2-4 мм. Данная добавка была разработана для улучшения характеристик асфальтобетонных покрытий, верхних и соединительных слоев в борьбе с колееобразованием. Вводится непосредственно в смесительный барабан. Процент дозирования составляет

0,4-0,6 % по отношению к тонне асфальтобетонной смеси. Сначала проводят сухое перемешивание, потом смесь нагревают до 160-180°C. Укладка готовой смеси осуществляется при температуре 110°C. В нашей стране данная добавка используется в технологии армирования асфальтобетона следующими компаниями ФГУП «Свердловскавтодор», Уральский филиал «РосдорНИИ» и ЗАО «Росеврострой», г. Екатеринбург.

В Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН разработан модификатор асфальтобетона «Унирем» (производитель компания «Новые технологии строительства» г. Подольск, Московская обл.). Технология его производства заключается во внесении в битум резиновой крошки, получаемой при переработке автомобильных шин, при этом частицы резины измельчают в роторном диспергаторе. В горячем битуме резиновая крошка самостоятельно распадается на наноблоки, которые встраиваются в структуру асфальта [7]. В 2008 г. на федеральных и региональных трассах было уложено около 121,5 тыс. кв. м. дорожных покрытий с применением модификатора «Унирем», в т. ч. в Москве, С.-Петербурге, Белгородской, Воронежской, Смоленской областях, Н.-Новгороде, Минеральных водах.

В 2008 г. разработаны мобильные дорожные покрытия (МДП) «Мобистек» (ЗАО «Тверьстеклопластик», г. Тверь). Внешнее покрытие плит усовершенствованно за счет наносиликатной добавки серии «Монамент», которую производит АО «Метаклэй» (г. Карачев, Брянская обл.) при финансовой поддержке группы РОСНАНО.

С 2012 г. осуществляется производство активированного минерального порошка (ООО «ВЗМП», г. Воронеж). Суть активации заключается в том, что процесс измельчения исходного сырья (например, извести) сопровождается его обработкой активирующими веществами: анионными или катионными поверхностно-активными веществами (ПАВ), совместно с битумом. Между активатором и свежесформированной минеральной поверхностью возникают прочные химические и межмолекулярные связи. Впрыснутое в измельчительную камеру ПАВ обволакивает каждую частицу минпорошка

размером порядка 70 мкм пленкой порядка 15 нм. В результате вся масса заполнителя приобретает новые свойства: минеральная гидрофильная поверхность превращается в гидрофобную, а условия взаимодействия ее с битумом (адгезия) существенно улучшаются. Применение данного вида добавки обеспечивает возможность приготовления асфальтобетонов с повышенной плотностью, прочностью, сдвигоустойчивостью и трещиностойкостью.

Анализируя зарубежный опыт применения нанодобавок в материалах для дорожных одежд можно выделить следующие их виды.

С 1991 г. в США фирмой DuPont производится полимерная добавка Elvaloy[®]RET. В зависимости от дозировки полимера и химического состава битума добавка увеличивает интервал пластичности битумного вяжущего на 10-30°C. Битумы, модифицированные полимером Elvaloy[®]RET, обеспечивают значительно более высокую адгезию к минеральным материалам по сравнению с не модифицированными битумами, благодаря чему дорожное покрытие демонстрирует более высокую прочность и минимальное выкрашивание, стойкость к старению. Использование битума, модифицированного полимером Elvaloy[®]RET, дает возможность получить дорожное покрытие стойкое к трещинообразованию при низких температурах и одновременно обеспечивающее усталостную прочность при высоких температурах. При модификации битума данной добавкой не происходит расслаивания, благодаря чему возможно более длительное хранение и транспортировка битума. В 1991 и 1992 гг. в США в штате Орегон на федеральном шоссе № 97 впервые были уложены покрытия с использованием битума, модифицированного реакционно-способным эластомерным тройным сополимером. Ремонт на данном участке дороги не требовался на протяжении десяти лет [8].

Совместные исследования ученых Китая и Канады, связанные с неорганическими добавками показали, что добавление наномодификаторов: наноглины, наночастицы SiO₂ и нанотрубок на основе углерода в асфальтобетон, увеличивает вязкость асфальтовых связующих, улучшает сопротивление к трещинообразованию и износу асфальтовых смесей. Использование наног-

лины в сочетании с полимерами при модифицировании асфальтобетона может улучшать его стабильность при хранении [3].

Использование многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT) при изготовлении асфальтовых смесей широко применяется, например, в Бразилии. В данном случае повышается устойчивость асфальтобетона к основным структурным дефектам материала, которые наносят ущерб асфальтовым покрытиям, при постоянной деформации и износе при высоких температурах [9].

В работах [10, 11] исследовали возможности использования наночастиц SiO_2 для модификации асфальтового вяжущего. Частицы SiO_2 смешиваются с основой из битума, при этом их дозировки составляли 0,1; 0,3 и 0,5 масс %. Добавление наночастиц SiO_2 оказывает положительное влияние на физико-химические и механические свойства материалов. Установлено, что оптимальная дозировка наночастиц SiO_2 составляет 0,3 масс %. При этом модифицированные системы имеют повышение показателя устойчивости к влаге на 25-30 %. Таким образом, данные асфальтовые смеси могут применяться для создания долговечных материалов, что снижает затраты на дорожное покрытие на протяжении всего жизненного цикла.

В Европе и США в настоящее время применяют так, называемую технологию теплый асфальтобетон (WarmMixAsphalt), которая впервые была представлена на конференции в Сиднее в 2000 г. Можно выделить четыре основных варианта приготовления теплого асфальтобетона.

В первом случае, применяется цеолит (Aspha-min) – это синтетический алюмосиликат натрия в виде шарообразных гранул диаметром 0,3 мм производства EurovaServicesGmbH (Германия). В процессе приготовления теплого асфальта цеолит (0,3 % по массе асфальтобетонной смеси) добавляют одновременно с битумом, при этом высвобождающаяся из цеолита вода вспенивает битум, а температура укладки смеси снижается на 30°C. В 2006 г. в США добавка Aspha-min была использована на четырех объектах, а к 2007 г. уже в девяти штатах США [12].

Второй вариант, это приготовление асфальтобетонной смеси с добавкой Sasobit. Эта добавка представляет собой синтетический парафиновый воск в виде гранул или порошка, получаемый путем газификации угля или природного газа с использованием технологии Фишера-Тропша. Sasobit характеризуется длиной углеводородных цепей от 40 до 115 атомов углерода. Температура плавления – 102°C (производит компания SasolWax – Южная Африка). Данная добавка повышает текучесть битума, это дает возможность снизить температуру приготовления смеси на 18-50°C. С 1997 г. по 2007 г. использована при строительстве более ста объектов в Европе, Китае, США [12].

Третий вариант, это двухстадийная технология WAM-Foam. Первая стадия состоит в перемешивании каменного материала с менее вязким битумом, а вторая стадия, заключается в добавлении вспененного битума, который образуется при испарении воды, добавленной в нагретый битум при его введении в смесь. Укладка и уплотнение происходит при температуре 80-90 °C. При использовании данной технологии требуется модернизация смесителя. В 2007 г. технологию WAM-Foam применили в США и Канаде [12].

В четвертом варианте, это технология EvothermTM (производитель MeadWestvacoAsphaltInn) в которой используют смесь на битумной эмульсии с добавками (около 0,5 % от массы битумной эмульсии), которые увеличивают смачиваемость и сцепление битума с каменными материалами. Приготовление смеси проводят при температуре 80-105°C, а укладку при 60-80 °C [12].

Таким образом, теплый асфальт в настоящее время является перспективной технологией в дорожном строительстве, т. к. происходит экономия энергозатрат на 15-30 %; уменьшается время остывания смеси, что позволяет осуществлять ее перевозки на более дальние расстояния; обеспечивается безопасность окружающей среды в сфере транспорта; увеличивается строительный сезон, в связи с тем, что укладка смеси возможна при пониженных температурах воздуха. В общем случае во всех вариантах технологий уплотняемость асфальтобетонной смеси улучшается, увеличивается водостойкость и устойчивость к колееобразованию.

Заключение. В данной статье рассмотрены основные направления наномодифицирования грунтов и оснований для автомобильных дорог, а также дорожных покрытий различными современными высокотехнологичными добавками. Анализ литературных данных [3-8], а также результатов собственных исследований позволил установить, что при модифицировании дорожных покрытий наиболее оптимальными являются комплексные добавки, содержащие родственные по кристаллохимическому строению неорганические наночастицы (например, SiO_2) и полимерные структуры. Однако применение нанодисперсных модификаторов технологически может быть затруднено, так как необходимо обеспечить его равномерное распределение по объему материала.

Наиболее применяемой в настоящее время в зарубежной практике является технология теплого асфальта. В качестве нанодобавок в данном случае применяют цеолит, синтетический парафиновый воск и др.

Список литературы

1. Артамонова О.В., Чернышов Е.М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Ч.1: общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // Строительные материалы. 2013. № 9. С. 82-95.

2. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография / О.В. Артамонова; Воронежский ГАСУ. Воронеж, 2016. 100 с.

3. Yangab J., Tigheb S. A review of advances of Nanotechnology in asphalt mixtures // Procedia – Social and Behavioral Sciences. 2013. V. 96. P. 1269-1276.

4. Дубина С.И., Хрулёва А.В., Собко Г.И., Максимов А.Т., Бедрин Е.А. Применение инновационных технологий при строительстве автомобильных дорог из укрепленных грунтов (опыт Нижегородской области) [Электронный ресурс]: <http://www.guad.nnov.ru> (дата обращения 14.10.18).

5. Патент РФ 2373321 Дорожная полимерцементогрунтовая смесь / Прокопец В.С., Голубева Е.А. Заявл. 19.05.2008; опубл. 20.11.2009.

6. Кошкарров В.Е. Научные основы организации инновационной деятельности на транспорте и в дорожном хозяйстве (теория, методология, практика): монография / В.Е. Кошкарров, А.Г. Галкин, В.М. Самуйлов, Е.В. Кошкарров. Екатеринбург: Изд-во УрГУПС, 2012. 189 с.

7. Романов П.С., Пантелова Х.М. Применение нанотехнологий в дорожном строительстве в России // Территория науки. 2016. № 4 С. 63-67.

8. Бурмистров С.Е., Коркин С.Л., Кривошеев С.Г., Втюрин А.В. Применение модификатора Elvaloy в дорожном строительстве. Мировой опыт // Сборник научных трудов ОАО «Гипродорнии». Екатеринбург. Актуальные вопросы проектирования автомобильных дорог. №2. С. 126-140.

9. Melo J.V.S., Triches G., Rosso L.T. Experimental evaluation of the influence of reinforcement with Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) on the properties and fatigue life of hot mix asphalt // Building and Environment. 2012. № 49 (1). P. 117-123.

10. Enieb M., Diab A. Characteristics of asphalt binder and mixture containing nanosilica // International Journal of Pavement Research and Technology. 2017. V. 10. P. 148-157.

11. Saltan M., Terzi S., Karahancer S. Examination of hot mix asphalt and binder performance modified with nano silica // Construction and Building Materials. 2017. № 12. P. 976-984.

12. Радовский Б.С. Технология нового теплого асфальтобетона в США // Дорожная техника. 2008. №1. С.24-28.

Reference

1. Artamonova O.V., Chernyshov E.M. Concepts and foundations of technologies for nanomodifying structures of building composites. Part 1: general problems of fundamentality, the main directions of research and development //

Building materials. 2013. № 9. P. 82-95.

2. Artamonova O.V. Synthesis of nanomodifying additives for building composites technology: monograph / O.V. Artamonova; Voronezh State Agricultural Academy. Voronezh, 2016. 100 p.

3. Yangab J., Tigheb S. A review of advances of Nanotechnology in asphalt mixtures // Procedia – Social and Behavioral Sciences. 2013. V. 96, P. 1269-1276.

4. Dubina S.I., Khrulyova A.V., Sobko G.I., Maksimov A.T., Bedrin E.A. Application of innovative technologies in the construction of highways from fortified soils (experience of the Nizhny Novgorod region) [electronic resource]: <http://www.guad.nnov.ru> (access 14.10.18 g.).

5. Patent of the Russian Federation 2373321 Road polymer cement / Grunt / V.S. Prokopets, E.A. Golubeva. 19.05.2008; publ. 20.11.2009.

6. Koshkarov V.Y. Scientific foundations of the organization of innovative activity in transport and road economy (theory, methodology, practice): monograph / V.E. Koshkarov, A.G. Galkin, V.M. Samuylov, E.V. Koshkarov. Yekaterinburg: Publishing house USURT, 2012. 189 p.

7. Romanov P.S., Pantelova Kh. M. Application of nanotechnology in road construction in Russia // Science territory. 2016. № 4 P. 63-67.

8. Burmistrov S.E., Korkin S.L., Krivosheev S.G., Vtyurin A.V. Application of Elvaloy modifier in road construction. World experience // Collection of scientific works of JSC «GiproDornii». Yekaterinburg. Topical issues of designing roads. № 2. P. 126-140.

9. Melo J.V.S., Triches G., Rosso L.T. Experimental evaluation of the influence of reinforcement with Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) on the properties and fatigue life of hot mix asphalt // Building and Environment. 2012. № 49(1). P. 117-123.

10. Enieb M., Diab A. Characteristics of asphalt binder and mixture containing nanosilica // International Journal of Pavement Research and Technology. 2017. V. 10. P. 148-157.

11. Saltan M., Terzi S., Karahancer S. Examination of hot mix asphalt and

binder performance modified with nanosilica // Construction and Building Materials. 2017. №12. P. 976-984.

12. Radovsky B.S. Technology of new warm asphalt in the USA // Road engineering. 2008. № 1. P. 24-28.

Гущина Елена Юрьевна – студент группы М 201 дорожно-транспортного факультета Воронежского государственного технического университета

Артамонова Ольга Владимировна – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Ерёмин Андрей Владимирович – канд. техн. наук, декан дорожно-транспортного факультета Воронежского государственного технического университета

УДК 691.326

**ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СТРУКТУРУ
ПЕНОБЕТОНОВ**

В.Н. Моргун^{1}, Л.В. Моргун², А.Ю. Богатина³*

¹Южный Федеральный университет, Российская Федерация,

344000, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42

²Донской государственный технический университет, Российская Федера-

ция, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

³Ростовский государственный университет сообщения, Российская Феде-

рация, 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Народного ополчения, 2

**Адрес для переписки: Моргун Владимир Николаевич, E-mail: morgun vlad@bk.ru*

Проведена экспериментальная оценка влияния наличия и длины синтетической дисперсной арматуры на кинетику пластической прочности пенобетонных смесей в ранний период твердения. Длина волокон дисперсной арматуры варьировалась в пределах от 10 до 60 мм. Показатели пластической прочности пенобетонных смесей определялись в течение первых 3 часов твердения. Показано, что наличие фибры и её длина значимы для прочностных свойств исследуемых смесей, а следовательно, и к их стойкости к расслоению и осадке после укладки в формы. Что в свою очередь положительно сказывается на снижении процента брака и возможности расширения ресурсной базы при промышленном производстве изделий из пенобетона.

Ключевые слова: дисперсное армирование, фибра, фибропенобетон, ячеистобетонная смесь, формирование структуры пенобетонной смеси

**THE INFLUENCE OF THE SHAPE OF RAW MATERIALS ON
STRUCTURE OF FOAM CONCRETE**

V.N. Morgun^{1}, L.V. Morgun², A.Yu. Bogatina³*

*¹Southern Federal University, Russian Federation, 344000, Rostov-on-don,
105/42 Bolshaya Sadovaya street*

*²Don State Technical University, Russian Federation, 344000, Rostov-on-don,
Gagarin square, 1*

*³Rostov State Transport University, Russian Federation, 344038, Rostovskogo
Strelkovogo Polka Narodnogo Opolcheniya Sq., 2*

**Corresponding author: Vladimir N. Morgun, E-mail: morgun vlad@bk. ru*

The influence of the presence and length of synthetic dispersed reinforcement on the kinetics of plastic strength of foam concrete mixtures in the early period of hardening was experimentally evaluated. The fiber length of dispersed reinforcement varied from 10 to 60 mm. the plastic strength of foam concrete mixtures was determined during the first 3 hours of hardening. It is shown that the presence of fiber and its length are significant for the strength properties of the researched mixtures, and hence their resistance to delamination and precipitation after pouring into molds. That in turn has a positive effect on reducing the percentage of defects and the possibility of expanding the resource base in the industrial production of foam concrete products.

Keywords: dispersed reinforcement, fiber, fiber-foam concrete, cellular concrete mixture, the formation of the structure of foam concrete mixture

Введение. Проблемы энергоэффективности строительного комплекса страны требуют разработки технологий таких строительных материалов, которые способны обеспечивать:

- требуемый климатическими параметрами региона уровень сопротивления теплопередаче при минимальной толщине однослойной стены [1];
- возможность их изготовления из широко распространенного сырья

или минеральных отходов промышленности [2, 3];

- экологическую безопасность при производстве и эксплуатации возведенных объектов [4];

- длительное (соизмеримое со сроками жизни объекта) сохранение эксплуатационных свойств.

Самыми распространенными современными стеновыми строительными материалами являются газосиликат, кирпич, керамзитобетон. Из анализа эксплуатационных свойств перечисленных материалов следует, что наилучшим набором свойств для однослойных самонесущих стен обладает газосиликат [5-7].

Опыт применения газосиликата в строительных объектах XX века показывает, что из него можно изготавливать как мелкоштучные, так и крупно-размерные стеновые изделия [8, 9]. Современная практика строительства обходится только мелкоштучными. Причиной «регресса» послужила хрупкость высокопористого автоклавного материала, расчетная толщина которого по теплотехническим требованиям СП 50.13330.2012 «Тепловая защита зданий» в крупноразмерных изделиях типа стеновых панелей, предопределила:

- возникновение недопустимых выколов и трещин при распалубке крупноразмерных изделий;

- накопление дефектов при транспортировании и монтаже.

Последняя четверть XX и начало XXI века характеризуются интересом прикладной науки к технологии безавтоклавного пенобетона дисперсно армированного волокнами [3, 10, 11] по следующим причинам:

- благодаря дисперсному армированию синтетическими волокнами у пенобетониров резко растет прочность на растяжение и трещиностойкость [12, 13, 14];

- примерно на два порядка возрастает энергоемкость разрушения [10, 13, 15];

- перечисленные причины создают предпосылки для освоения технологий изготовления крупноразмерных изделий типа наружных стеновых па-

нелей, плит перекрытия гражданских зданий и др.

Поэтому, в настоящей работе мы планируем рассмотреть тот перечень различий в специфических свойствах сырья, который предопределяет требуемые практикой особенности структуры и эксплуатационных свойств газонаполненного бетона.

Для изготовления пенобетонных смесей применяют такие виды цементов, в которых содержание трехкальциевого алюмината C_3A не превышает 4 %. Ограничения по содержанию указанного клинкерного минерала обусловлены негативным влиянием интенсивности адсорбционной и химической диспергации вяжущего на агрегативную устойчивость [16] дисперсной газовой фазы в пенобетонных смесях.

В период преобладания вязких связей между сырьевыми компонентами в фибропенобетонных смесях наблюдаются интенсивные массообменные процессы [17, 18, 19], обусловленные как выше перечисленными причинами, так и образованием кластеров дисперсных частиц сырья в структуре межпоровых перегородок [20]. Эти процессы активно влияют на следующие элементы структуры смесей:

- толщину пленок воды, физически связанной с дисперсными частицами твердой фазы;
- размеры и плотность кластеров, образующих межпоровые перегородки;
- величину упругости пенных пленок, удерживающих дисперсную газовую фазу в структуре цементно-песчаного шликера.

В этот период времени пенобетонные смеси обладают очень малой агрегативной и седиментационной устойчивостью [10] потому, что в них еще не успели сформироваться кристаллические структуры новообразований цементного камня. Одновременно с гидратацией клинкерных минералов в пенобетонных смесях, формируются кластеры из твердых дисперсных частиц в структуре перегородок, разделяющих газовой поры [21]. Указанный процесс идет в условиях воздействия на структуру гравитационных сил, величина которых зависит от плотности и толщины слоя смеси.

В теории фрактальных кластеров [22] обосновано, что их плотность и размеры зависят от формы и поверхностных свойств, взаимодействующих друг с другом дисперсных частиц. Отсюда следует, что фрактальные кластеры обладают способностью к самоподобному размножению на различных масштабных уровнях, адаптируемостью к энергетическим внешним воздействиям, наличием «памяти» и т.п. [23].

Реализация фрактального подхода при рассмотрении процессов формирования структуры пенобетонных смесей в зависимости от меры дисперсности и формы сырьевых компонентов твердой фазы позволяет приблизиться к осмыслению закономерностей образования пенобетонов с улучшенными свойствами. Мы полагаем, что для получения пенобетонов, обладающих требуемыми эксплуатационными свойствами важно, чтобы в период преобладания вязких связей между дисперсными частицами, возникали энергетические условия для образования плотных межпоровых перегородок.

Структура и плотность новообразований, возникающих при агрегации твердых дисперсных частиц в кластеры, зависит от траектории их движения [24] и формы. Фрактальная размерность (D) всегда меньше или, в частном случае, может быть равна d – размерности пространства [22]. В пенобетонных смесях размерность пространства, в котором образуются их межпоровые перегородки, численно равна их толщине. А в фибропенобетонных смесях размерность пространства регламентируется длиной фибры. Теоретически отсюда следует, что при наличии фибры в рецептуре смеси, в ней должны возникать энергетические условия для формирования кластеров более плотных, чем в смесях, не содержащих фибры.

Экспериментальная часть

Задача улучшения вязко пластичных свойств пенобетонных смесей в период раннего формирования их структуры может быть успешно решена, если анализ особенностей фазового перехода покажет, что имеются рецеп-

турные или технологические возможности для её достижения. Так как между плотностью и прочностью исследуемых материалов существует корреляционная связь, то о величине конструктивных свойств фаз, образующихся при переходе рассматриваемой дисперсной системы из вязкого состояния в упругое можно судить по кинетике пластической прочности.

Поскольку геометрические параметры фибры, по нашему мнению, управляют размерами кластеров, образующихся в пенобетонных смесях после их укладки в формы, то целью эксперимента являлась оценка влияния длины волокнистой дисперсной арматуры при содержании её 1,5 % от объема цементного камня на величину и кинетику пластической прочности равноплотных пенобетонных смесей.

Результаты и обсуждение

В таблице и на графике представлены результаты экспериментальной оценки влияния наличия и длины синтетической дисперсной арматуры на кинетику пластической прочности пенобетонных смесей.

Из графика, иллюстрирующего параметры фазового перехода исследуемых смесей видно, что наличие фибры и её длина значимы для их прочностных свойств. В течение первых трех часов твердения смеси без фибры увеличили свою прочность примерно в 4 раза. Смесей, содержащих короткую фибру (10 мм), за этот же промежуток времени увеличили свою прочность почти в 8 раз. А равноплотные им смеси, содержавшие длинную фибру (60 мм) выросли в прочности на порядок.

Причиной достигнутых результатов, по нашему мнению, является тот факт, что фибра не менее чем в 1000 раз в одном из направлений пространства длиннее самой крупной частицы минерального вяжущего. В структуре пенобетонной смеси она располагается внутри межпоровых перегородок [10]. Энергетический ζ -потенциал фибры в щелочной среде цементного теста достигает – 40 мВ [25]. Поэтому положительно заряженные дисперсные частицы твердой фазы будут, активно перемещаться в направлении её поверх-

ности. Учитывая ионный состав цементного теста в рассматриваемый период формирования структуры газонаполненного бетона, фибра будет выступать как подложка для роста кристаллических гидратных фаз новообразований цементного камня. Что и подтверждается скоростью роста пластической прочности в каждый контролируемый период времени (рис. 1 и 2).

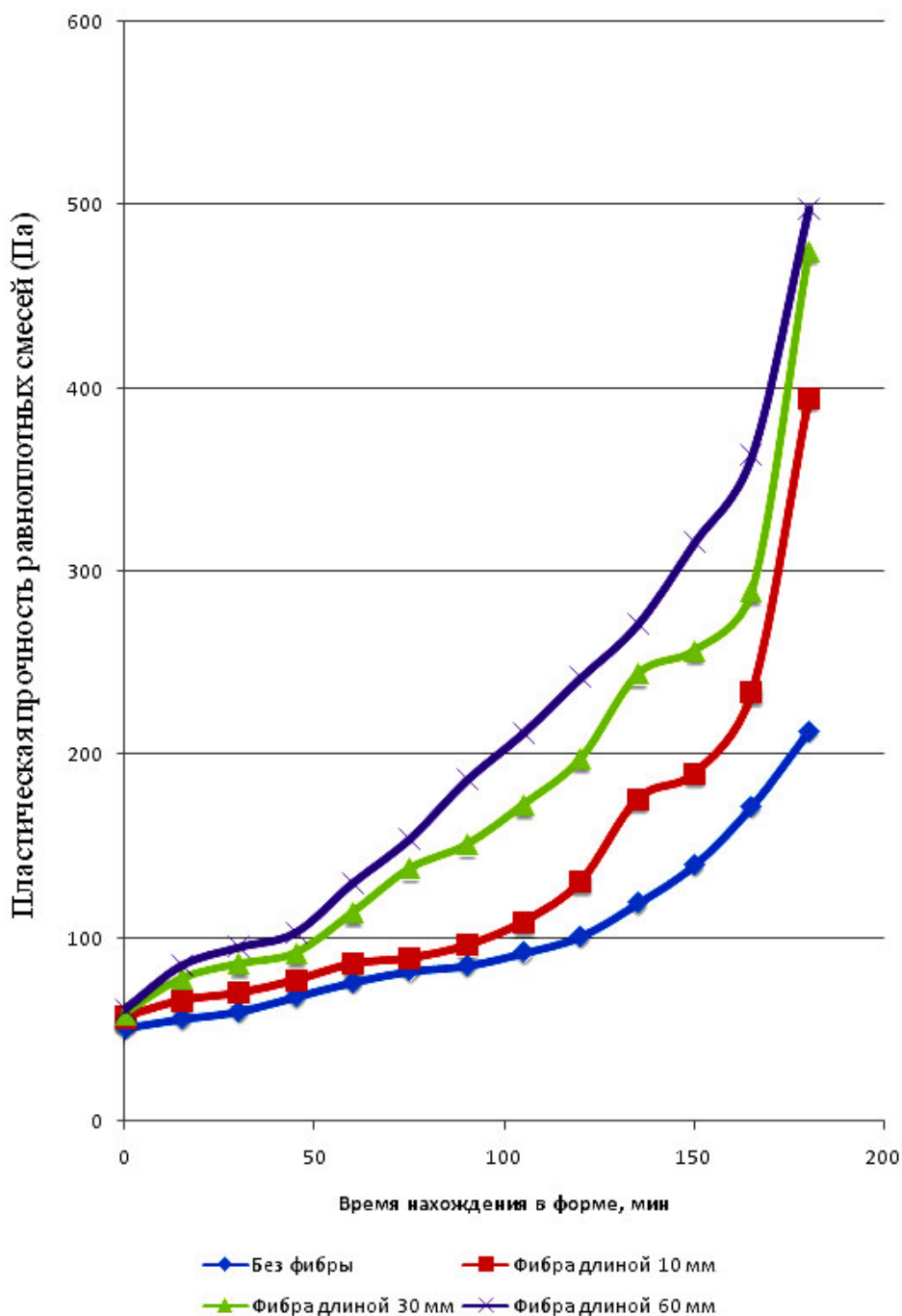


Рис. 1. Динамика роста пластической прочности равнотных смесей (Па) при разной длине армирующего волокна

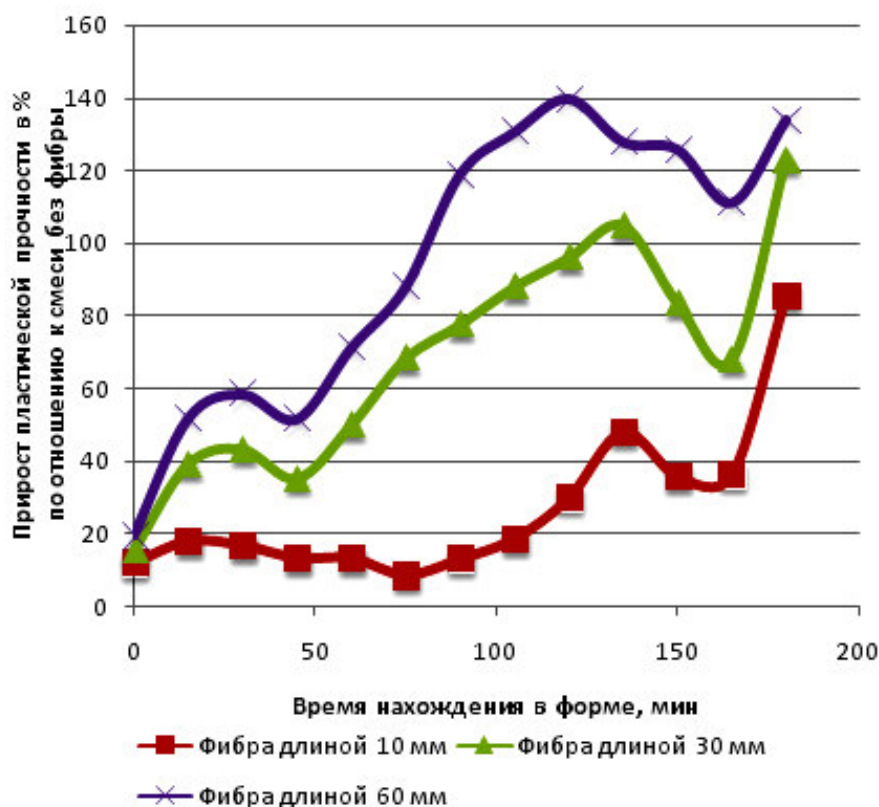


Рис. 2. Величина прироста пластической прочности в % по отношению к пеносмеси без содержания армирующих волокон при процессе твердения

Заключение. Опираясь на научное обоснование о взаимосвязи между плотностью фракталов и размерностью пространства, а также на экспериментальные данные о значениях пластической прочности, можно утверждать, что:

- дисперсное армирование волокнами позволяет совершенствовать структуру пенобетонных смесей путем повышения плотности их межпорочных перегородок;
- мера повышения плотности, при прочих равных условиях, регулируется длиной фибры.

Список литературы

1. Моргун В.Н., Моргун Л.В., Богатина А.Ю. К вопросу о реализации ФЗ №261. // Сб.тр. «Современные строительные материалы, технологии и

конструкции», ФГБОУ ВПО «ГГНТУ», г. Грозный, 2015. С. 34-45.

2. Mehlhart G.; Bakas I.; Herczeg M.; Hay D. Study on the Energy Saving Potential of Increasing Resource Efficiency - Final Report. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2016. 86 p. http://ec.europa.eu/environment/enveco/resource_efficiency/pdf/final_report.pdf.

3. Шахова Л.Д. Технология пенобетона. Теория и практика. Монография. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2010. 248 с.

4. Красникова Н.М., Хозин В.Г. Новый способ изготовления пенобетона // Известия КазГАСУ. 2009. №1 (11). С. 266-272.

5. Бикбау М.Я. Нанотехнологии в производстве цемента. М.: ОАО «Московский институт материаловедения и эффективных технологий», 2008. 768 с.

6. Pellenq R.J., Kushima A.M., Shahsavari R., van Vliet, K.L., Buehler M.J., Yip S., Ulm F.J. A realistic molecular model of cement hydrates. // Nat/Acad. of Science. Proceedings, Wash., 2009, v. 106, 38. P. 16102-16107.

7. Гвоздиков В.И. Мировой энергетический кризис и его влияние на энергетику России // Молодой ученый. 2017. №2. С. 388-391. URL <https://moluch.ru/archive/136/38027/>.

8. Чернышев Е.М., Федин А.А., Потамошнева Н.Д., Кухтин Ю.А. Газо-силикат: современная гибкая технология материала и изделий // Строительные материалы, №4, 2007. С. 4-9.

9. Степанова В.Ф. Долговечность бетона: Учебное пособие для вузов. М., 2014 г. 126 с.

10. Моргун Л.В. Пенобетон. Монография. Ростов-на-Дону, Рост. госуд. строит. ун-т, 2012. 154 с.

11. Смирнова П.В., Моргун Л.В., Моргун В.Н. Теоретическое и экспериментальное обоснование возможности управления величиной усадочных деформаций в пенобетонах неавтоклавного твердения // Строительные материалы, 2013. №4. С. 96-97.

12. Кадомцева Е.В., Моргун Л.В., Богатина А.Ю. О поведении фибро-

пенобетона при изгибе армированных балок // Бетон и железобетон – взгляд в будущее. Труды III Всероссийской (II Международной) конф. по бетону и железобетону: в 7 томах. 2014. С. 151-157.

13. Fathiah M.Z., Edyvean R.G. The Role of Ionic Strength and Mineral Size to Zeta-Potential for the Adhesion of *P. putida* to Mineral Surfaces // World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Biotechnology and Bioengineering. Vol. 9, No. 7, 2015. P. 805-810.

14. Пахтусов Д.Б., Огородников И.А., Бородулин В.Ю. Диспергированный фибропенобетон оптимальный материал для малоэтажного строительства // тр. НПК «Энерго - и ресурсоэффективность малоэтажных жилых зданий», институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 2013 г. С.83-87.

15. Пухаренко Ю.В., Голубев В.Ю. О вязкости разрушения фибробетона // Вестник гражданских инженеров, 2008. №3(16). С. 80-83.

16. Моргун В.Н., Моргун Л.В. Структура межпоровых перегородок в пенобетонных смесях // Строительные материалы. 2014. №4. С.84-86.

17. Plank J., Hirsch C. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption // Cement and Concrete Research. No 37. 2007 P. 537-542. <http://www.bauchemie.ch.tum.de/master-framework /data/ dynamic/Image/53.pdf>.

18. Yilmaz F. Polymer Science. Croatia, Rijeka: InTech, 2013. 256 p.

19. Nascimento A.C., Moreira J.V. Influence of zeta potential in physical and mechanical properties of recycled paper // International journal of innovative research in engineering & management. vol. 2, No 5, 2015. P. 65-70.

20. Олемский А.И., Флат А.Я. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды //УФН. 1993. Т.12, № 163.

21. Ананьева Е.С., Новиковский Е.А., Ананьев М.И., Маркин В.Б., Ишков А.В. Применение фрактально-кластерного подхода для анализа структуры и прогнозирования свойств полимерных нанокомпозитов // Ползуновский вестник. 2012. №1. С.10-14.

22. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М: Наука, 1991. 136 с.
23. Новиков В.У., Козлов Г.В. Полифрактальность структуры наполненных полимеров //Пластические массы. 2004. №4. С. 27-38.
24. Комохов П.Г. Физика и механика разрушения в процессе формирования прочности цементного камня // Цемент. 1991. № 7, 8. С. 4-10.
25. Андросов В.Ф. Крашение синтетических волокон. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 272 с.

References

1. Morgun V.N., Morgun L.V., Bogatina A.Y. To the question of the implementation of the Federal law №261. // Modern building materials, technologies and designs, FGBOU VPO «GGNTU», Grozny, 2015.P. 34-45. (in Russian).
2. Mehlhart G., Bakas I., Herczeg M., Hay D. Study on the Energy Saving Potential of Increasing Resource Efficiency - Final Report. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2016. 86 p.
3. Shakhova L.D. Tehnologiya penobetona. Teoriya i praktika. Monografiya [Foam concrete technology. Theory and practice. Monograph]. Moscow, Publishing house Association building universities, 2010. 248 p. (in Russian).
4. Krasnikov N.M., Khozin V.G. [New method of manufacture of foam concrete]. Izvestiya KazGASU [News KazGASU], 2009, No. 1 (11). P. 266-272 (in Russian).
5. Bikbau M.Ya. Nanotexnologii v proizvodstve cementa [Nanotechnology in cement production]. Moscow, JSC «Moscow Institute of materials science and effective technologies», 2008. 768 p. (in Russian).
6. Pellenq R.J.M., Kushima A., Shahsavari R., van Vliet, K.L., Buehler M.J., Yip S., Ulm F.-J. A realistic molecular model of cement hydrates. //Nat/Acad. of Science. Proceedings, Wash., 2009, v. 106, 38. P. 16102-16107.
7. Gvozdikova V.I. [The world energy crisis and its impact on the energy of Russia]. Molodoj uchenyj [Young scientist], 2017, No. 2. P. 388-391 (in Russian).

8. Chernyshev E.M., Fedin A.A., Potamoshneva N.D., Kukhtin Y.A. [Silicate: modern, flexible technology materials and products]. *Stroitel`nye materialy* [Construction and building materials], 2007, No. 4. P. 4-9 (in Russian).

9. Stepanova V.F. *Dolgovechnost' betona: Uchebnoe posobie dlya vuzov* [Durability of concrete: a textbook for universities]. Moscow, 2014. 126 p. (in Russian).

10. Morgun L.V. *Penobeton. Monografiya* [Foam concrete. Monograph]. Rostov-on-don, RGSU, 2012. 154 p. (in Russian).

11. Smirnova P.V., Morgun L.V., Morgun V.N. [Theoretical and experimental substantiation of the possibility to control the value of shrinkage deformations in non-autoclaved foam concrete]. *Stroitel`nye materialy* [Construction and building materials], 2013, No. 4. P. 96-97 (in Russian).

12. Kadomtseva E.V., Morgun, L.V., Bogatina, A.Yu. On the behavior of reinforced concrete in the bending of reinforced beams. // *Concrete and reinforced concrete - a look into the future*, 2014, vol. 3. P. 151-157 (in Russian).

13. Fathiah M.Z., Edyvean R.G. The Role of Ionic Strength and Mineral Size to Zeta-Potential for the Adhesion of *P. putida* to Mineral Surfaces // *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 9, No. 7, 2015. P. 805-810.

14. Pakhtusov D.B., Ogorodnikov I.A., Borodulin V.Yu. Dispersed fiber foam concrete is the optimal material for low-rise construction // *Energy and resource efficiency of low-rise residential buildings*, Institute of thermal physics. S.S. Kutateladze SB RAS, 2013. P. 83-87 (in Russian).

15. Pukharenko, Y.V., Golubev V.Y. [On fracture toughness of fiber reinforced concrete]. *Vestnik grazhdanskix inzhenerov* [Bulletin of civil engineers], 2008, No 3 (16). P. 80-83 (in Russian).

16. Morgun V.N., Morgun L.V. [Structure of interporous partitions in foam concrete mixtures]. *Stroitel`nye materialy* [Construction and building materials], 2014, No. 4. P. 84-86 (in Russian).

17. Plank J., Hirsch C. Impact of zeta potential of early cement hydration

phases on superplasticizer adsorption // Cement and Concrete Research. No 37. 2007. P. 537-542.

18. Yilmaz F. Polymer Science. Croatia, Rijeka: InTech, 2013. 256 p.

19. Nascimento A.C., Moreira J.V. Influence of zeta potential in physical and mechanical properties of recycled paper // International journal of innovative research in engineering & management. vol. 2, No 5, 2015. P. 65-70.

20. Olemskoy A.I., Flath A.I. The use of the concept of the fractal in the physics of condensed matter// Phys, 1993, vol. 12, No 163.

21. Ananyeva E.S., Novikov E.A., Anan'ev I.M., Markin V.B., Ishkov A.V. [Application of the fractal-cluster approach to analyze the structure and prediction of properties of polymer nanocomposites]. Polzunovskii vestnik [Polzunovskii bulletin], 2012, No. 1. P. 10-14 (in Russian).

22. Smirnov B.M. Fizika fraktal'nykh klasterov [Physics of fractal clusters]. Moscow, Science, 1991. 136 p. (in Russian).

23. Novikov V.U., Kozlov G.V. [Polyfructanes structure of filled polymers]. Plasticheskie massy [Plastic mass], 2004, No. 4. P. 27-38 (in Russian).

24. Komokhov P.G. [The physics and fracture mechanics in the formation of the strength of cement stone]. Cement [Cement], 1991, No. 7. P. 4-10 (in Russian).

25. Androsov V.F. Krashenie sinteticheskikh volokon [The dyeing of synthetic fibers]. Moscow, Light and food industry, 1984. 272 p. (in Russian).

Моргун Владимир Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры инженерно-строительных дисциплин Южного федерального университета

Моргун Любовь Васильевна – д-р техн. наук, профессор кафедры «Строительные материалы» Донского государственного строительного университета

Богатина Алла Юрьевна – канд. техн. наук, доцент кафедры «Изыскания, проектирование и строительство железных дорог» Ростовского государственного университета путей сообщения

УДК 691.322.7

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАТИВНЫХ И РАСЧЕТНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ФИБРОБЕТОНА НА МЕСТНЫХ ОТХОДАХ
БАЗАЛЬТОВОЙ ВАТЫ**

В.В. Белов, Д.Г. Абрамов*

*Тверской государственный технический университет,
Российская Федерация, 170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22*

**Адрес для переписки: Абрамов Даниил Генадьевич, E-mail: daniilabramov@mail.ru*

Данная статья посвящена статистическому анализу прочностных показателей фибробетона на местных отходах базальтовой ваты (ФМОБВ) для обоснования в дальнейшем его нормативных и расчетных характеристик. В ходе исследовательских работ была определена оптимальная объемная концентрация волокнистых базальтовых отходов (ВБО) – 1 % в мелкозернистом бетоне при которой достигаются наибольшие значения его пределов прочности на сжатие и на растяжение при изгибе. Рассчитаны статистические характеристики полученных прочностных показателей, определены их нормативные характеристики. В конце статьи приведен анализ полученных результатов.

Ключевые слова: статистические характеристики, нормативные и расчетные характеристики, отходы базальтовой ваты, базальтовая фибра, фибробетон, предел прочности при сжатии, предел прочности на растяжение при изгибе

**DETERMINATION OF NORMATIVE AND DESIGN
CHARACTERISTICS OF FIBER-REINFORCED CONCRETE ON
LOCAL BASALT WOOL WASTES**

V.V. Belov, D.G. Abramov*

**Corresponding author: Daniil G. Abramov, E-mail: daniilabramov@mail.ru*

This article is devoted to a statistical analysis of strength properties of fiber-reinforced concrete on local basalt wool wastes (FRCLBWW) in order to substantiate further its normative and design characteristics. In the course of the research work, the optimum fiber basalt wool wastes (FBWW) volume concentration 1% in fine-grained concrete was determined at which the highest values of its compressive strength and flexural tensile strength are achieved. Statistical measures of the obtained strength parameters are calculated and their normative characteristics are determined. At the end of the article, an analysis of the results is given.

Keywords: statistical characteristics, normative and design characteristics, basalt wool waste, basalt fiber, fiber-reinforced concrete, compressive strength, tensile strength at bending

Введение. Одним из наиболее перспективных материалов на сегодняшний день является фибробетон. В общем случае фибробетоном называют композиционный материал, состоящий из цементной матрицы с равномерно распределенными в ней фибрами различного происхождения. Согласно [1, 2] особенно эффективным является использование фибробетона совместно с обычной или предварительно напряженной арматурой. В результате у такого композита увеличивается прочность сцепления арматурных стержней, увеличивается сопротивление сдвигу и сейсмическому возбуждению при циклической нагрузке, появляется устойчивость к отслаиванию, улучшается ударостойкость, а также наблюдается повышение общей устойчивости конструкции. Использование фибробетонов успешно осуществляется во многих развитых странах, таких, как Австралия, Великобритания, Германия, Италия, США, Франция, Япония и др. [3], что доказывает техническую, экономическую и экологическую эффективность внедрения и использования такого рода материалов на реальных объектах.

На данный момент доступно большое разнообразие материалов для производства армирующих волокон: металлические, минеральные, синтетические [4, 5]. Сегодня традиционно ставится акцент на повышение прочностных характеристик материала. Однако за последние годы в строительной отрасли начали обращать особое внимание на весь жизненный цикл конструкций, придавая при этом основное значение увеличению долговечности, как бетона, так и фибр. В связи с этим обстоятельством, долговечность волокон теперь считается такой же важной характеристикой, как и их механические свойства [6-7]. Базальтовую фибру можно выделить среди ряда остальных минеральных волокон. Она проявляет повышенную стойкость при нахождении в щелочной среде. Базальтовые волокна способны выдерживать более высокие температуры (в диапазоне 300-500°C) и сохранять при этом свою прочность по сравнению со стекловолокном [8]. Такой же результат был достигнут другим исследователем [9, 10]. Это связано с прежде всего с природными характеристиками базальтовой породы – она способна сопротивляться высокой температуре. Также некоторые исследователи заявляют, что прочность базальтового волокна в бетонах на портландцементе не снижается на протяжении всего срока эксплуатации [11].

Сегодня к фибробетону предъявляются все более жесткие требования в связи с его масштабным применением по всему миру, а также сложная экономическая обстановка и острая экологическая ситуация – все это рождает необходимость в разработке бетонов на эффективных, экономически целесообразных и экологически безопасных местных вторичных сырьевых компонентах.

На заводе по производству теплоизоляционной продукции «ООО Парок», расположенном в г. Редкино (Тверская область), постоянно образуются местные отходы базальтовой ваты (МОБВ): волокнистые базальтовые отходы (ВБО) и пылевидные базальтовые отходы (ПБО). МОБВ можно использовать как комплексную добавку в легкие и тяжелые бетоны. ПБО – это тонкодисперсный минеральный наполнитель, который улучшает структуру цементного камня, а ВБО – дисперсно-армирующие элементы, существенно

повышающие прочность и жесткость бетона. МОБВ согласно [12] состоят на 96-98 % из базальта, а оставшиеся 2-4 % их веса – это органическое вяжущее вещество.

ВБО образуется в процессе производства утеплителя из минеральной ваты, а именно при обработке минераловатных изделий. Они представляет из себя волокна толщиной 50-70 мкм и длиной около 4-6 мм, их насыпная плотность 189,6 кг/м³. В исследовании [13] был изучен химический состав отходов базальтовой ваты, который показывает, что основными оксидами ВБО является SiO₂ в количестве 52,67 %, за счет чего обеспечивается хорошая адгезия бетона к данным отходам.

ПБО образуются в результате дробления базальтовых пород при производстве теплоизоляционной продукции. ПБО представляют из себя порошок с размерами частиц 0,4-75 мкм и удельной поверхностью 346 м²/кг, их истинная плотность составляет 2200 кг/м³, насыпная плотность 700 кг/м³. Химический состав ПБО показывает, что основным оксидом является SiO₂ в количестве 68,33 % по массе, за счет чего протекающие в газобетоне процессы приводят к повышению его прочности [13].

Применение МОБВ в легких бетонах дает положительный эффект, что отражено в соответствующих научно-исследовательских работах [13-15]. В данных источниках [16-18] авторы утверждают, что отходы производства каменной ваты можно с успехом использовать в качестве частичной замены цемента в цементных композитах. В связи с этим на данный момент интерес представляет влияние МОБВ на прочностные показатели тяжелых бетонов. В связи с данными обстоятельством, в данной статье предполагается, что использование местных отходов базальтовой ваты, а именно ВБО в качестве дисперсно-армирующих компонентов и ПБО в качестве минеральной тонкодисперсной добавки позволит получить высокопрочный мелкозернистый фибробетон на рядовых заполнителях и портландцементе за счет высокой гомогенизации всех компонентов смеси, который возможно будет использовать в различных конструкциях зданий и сооружений.

Также следует отметить тот факт, что нормативная база для различных видов фибробетонов не равнозначна. В России существуют документы, позволяющие производить работы по проектированию конструкций из фибробетона на стальной и стеклянной фибре. В качестве примера таких документов могут выступать: СП 52-104-2006, ВСН 56-97, РТМ-17-01-2002, ВНП-001-01, ВСН 103-97, ГОСТ Р 52751-2007 и другие. В особенности это касается фибробетона на стальной фибре, за счет достаточной степени его изученности и большой распространённости имеются нормативные документы, которые определяют порядок его производства и проектирования различных конструкций из этого композита. Однако, нормативная основа фибробетона на базальтовых дисперсно-армирующих элементах сегодня очень скупа в отличие от фибробетонов на стальных и стеклянных фибрах, для которых нормативная документация сильно развита по сравнению с базальтофибробетонами. В связи с этим необходимо проведение работ по разработке нормативной документации для базальтофибробетонов на различных видах фибр, в том числе и для рассматриваемого в данной работе фибробетона на местных отходах базальтовой ваты.

Как известно, марочная прочность, с которой так часто имеют дело в материаловедении, не гарантирует соответствующей прочности композита в конструкциях, которые изготавливаются на предприятиях, а также не обеспечивает требований к условиям производства. На сегодняшний момент статистический метод контроля прочности различных бетонов помогает добиться постоянства используемых в расчете конструкций зданий и сооружений нормативных сопротивлений бетона. Только классы бетона гарантируют прочность с обеспеченностью 0,95 и численно равны его нормативным прочностям.

Статистический метод контроля учитывает реальную однородность прочности, которую характеризуют величиной коэффициента вариации прочности бетона. Для дальнейших расчетов конструкций из фибробетона на местных отходах базальтовой ваты (ФМОБВ) необходимо получить его нор-

мативные и расчетные характеристики.

Учитывая все вышеизложенное в данной работе, была поставлена цель и задачи для её реализации.

Цель – статистический анализу прочностных показателей фибробетона на местных отходах базальтовой ваты (ФМОБВ) для обоснования в дальнейшем его нормативных и расчетных характеристик.

Задачи:

- определить оптимальную объемную концентрацию ВБО, при которой достигаются наибольшие значения его пределов прочности на сжатие и на растяжение при изгибе.

- приблизиться к нормативным характеристикам ФМОБВ с помощью определения ряда статистических показателей пределов прочности образцов на сжатие и на растяжение при изгибе.

Экспериментальная часть

В работе использовался портландцемент без минеральных добавок марки ЦЕМ I 42,5 Н (ГОСТ 31108-2016) производства Липецкого завода АО «Евроцемент групп», намывной песок средней крупности (ГОСТ 8736-2014); серая гранитная крошка фр. 2-5 мм, вода затворения (ГОСТ 23732-2011); гиперпластификатор Melflux 5581 F.

Дозировка ПБО была равна 10 % от массы цемента.

Оптимальная объемная концентрация ВБО определялась путем проведения планируемого однофакторного эксперимента. Содержание ВБО в бетоне варьировали с шагом 0,5 % от 0 до 2 %.

Основной состав бетона разрабатывался на основе метода абсолютных объемов с учетом коэффициента, отвечающего за оптимальное соотношение песка и гранитной крошки [19].

Фибробетонная смесь приготавливалась в определенном порядке: вода затворения, гиперпластификатор и ВБО перемешивались в отдельной ёмко-

сти 3 минуты, далее данная суспензия вводилась порциями в сухую однородную смесь во время ее перемешивания.

Расплыв конуса фибробетонной смеси определяли в соответствии с ГОСТ 310.4-81 на лабораторном встряхивающем столике. Количество воды подбирали таким образом, чтобы расплыв конуса находился в пределах 120 мм.

Фибробетонная смесь заливалась в формы балочки 40×40×160 мм.

Образцы выдерживались при нормальных условиях 28 суток (температура 20±2°C; влажность 95±5 %). После этого они были подвергнуты испытаниям.

Проведение испытаний на прочность при сжатии и на растяжение при изгибе производили согласно ГОСТ 10180-2012.

Для того, чтобы приблизиться к нормативным и расчетным характеристикам ФМОБВ были вычислены статистические характеристики полученных значений пределов прочности данного фибробетона на сжатие и на растяжение при изгибе.

Для характеристики определенной выборки эксперимента, включающей n наблюдений (в нашем случае $n=2$ для обработки данных испытаний балочек на растяжение при изгибе и $n=4$ для данных испытаний половинок балочек на сжатие), используют средние величины – среднее арифметическое и среднее квадратическое отклонение.

Среднее арифметическое единичных значений прочности бетона в j -й партии определялась по следующей формуле, МПа:

$$R_{mj} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}, \quad (1)$$

где R_i – единичные значения прочности бетона в j -й партии, МПа; n – число наблюдений в j -й партии.

При числе единичных значений прочности бетона в партии от двух до шести значение среднеквадратическое отклонение S_{mj} , МПа, допускается

рассчитывать по формуле [20]:

$$S_{mj} = \frac{W_{mj}}{\alpha}, \quad (2)$$

где W_{mj} – размах прочности бетона в партии, МПа и определяется по формуле:

$$W_{mj} = R = R_{max}^i - R_{min}^i, \quad (3)$$

где R_{mjmax} и R_{mjmin} максимальное и минимальное значения прочности бетона в j -й партии, МПа; α – коэффициент, который находится согласно табл. 1 ГОСТ 10180-2012 и равен $\alpha = 1,13/2,06$ при $n = 2$ и $n = 4$ соответственно.

Коэффициент вариации прочности бетона V_{mj} , %, в j -й партии БСГ или конструкций, определяют по следующей формуле:

$$V_{mj} = \frac{S_{mj}}{R_{mj}} 100\%. \quad (4)$$

Среднюю ошибку среднего арифметического прочности бетона в j -й партии по следующей формуле [20]:

$$m = \pm \frac{S_{mj}}{\sqrt{n}}. \quad (5)$$

Показатель точности определяется по следующей формуле [20]:

$$\varepsilon = \pm \frac{m}{R_{mj}}. \quad (6)$$

Определим также класс полученного бетона по прочности на сжатие B_i , МПа по следующей формуле [20]:

$$B_i = R_{mj} (1 - tV), \quad (7)$$

где t – показатель надежности $t = 1,64$, который характерен для обеспеченности 95% прочностных свойств; V – нормативный коэффициент вариации прочности бетона при сжатии, $V = 0,135$.

Таким образом, гарантированная прочность заданного нормами класса бетона на сжатие равна:

$$B_i = R_{mj} (1 - 1,64 \cdot 0,135). \quad (8)$$

По аналогии были найдены классы бетона на растяжение при изгибе.

Результаты и их обсуждение

Исследуемые параметры фибробетонов и их статистические характеристики в зависимости от объемной концентрации ВБО по результатам проведенных испытаний представлены в табл. 1-2.

Таблица 1

Статистические характеристики пределов прочности на сжатие фибробетона на местных отходах базальтовой ваты

Объемная концентрация ВБО, %	R_{mj} , МПа	W_j , МПа	S_{mj} , МПа	V_{mj} , %	m , %	ε , %	B
0	45,9	18,4	8,93	19,5	$\pm 9,7$	$\pm 4,5$	B35
0,5	52,0	6,4	3,11	5,98	$\pm 5,9$	$\pm 1,6$	B40
1,0	52,5	14,0	6,80	12,95	$\pm 6,5$	$\pm 3,4$	B40
1,5	50,2	4,8	2,33	4,64	$\pm 2,3$	$\pm 1,2$	B35
2,0	44,7	4,6	2,23	4,99	$\pm 2,5$	$\pm 1,1$	B30

Таблица 2

Статистические характеристики пределов прочности на растяжение при изгибе фибробетона на местных отходах базальтовой ваты

Объемная концентрация ВБО, %	R_{mj} , МПа	W_j , МПа	S_{mj} , МПа	V_{mj} , %	m , %	ε , %	B_{tbi}
0	11,8	1,2	1,06	9,0	$\pm 1,0$	$\pm 8,47$	$B_{tb} 8,0$
0,5	12,3	2,0	1,77	14,4	$\pm 1,7$	$\pm 13,4$	$B_{tb} 8,0$
1,0	12,7	0,7	0,62	4,9	$\pm 0,6$	$\pm 4,57$	$B_{tb} 8,0$
1,5	8,2	2,4	2,12	25,9	$\pm 2,0$	$\pm 24,39$	$B_{tb} 4,0$
2,0	8,0	0	0	0	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$	$B_{tb} 7,2$

Рис. 1 показывает, что при последовательном увеличении объемной концентрации ВБО в теле образцов фибробетона до определенного предела их прочность вначале увеличивается как на сжатие, так и на растяжение при изгибе, а далее достигая максимальной прочности, начинает убывать вследствие уменьшения толщины матричного слоя, что ведет к проявлению склонности к расслоению при приложении даже небольших нагрузок.

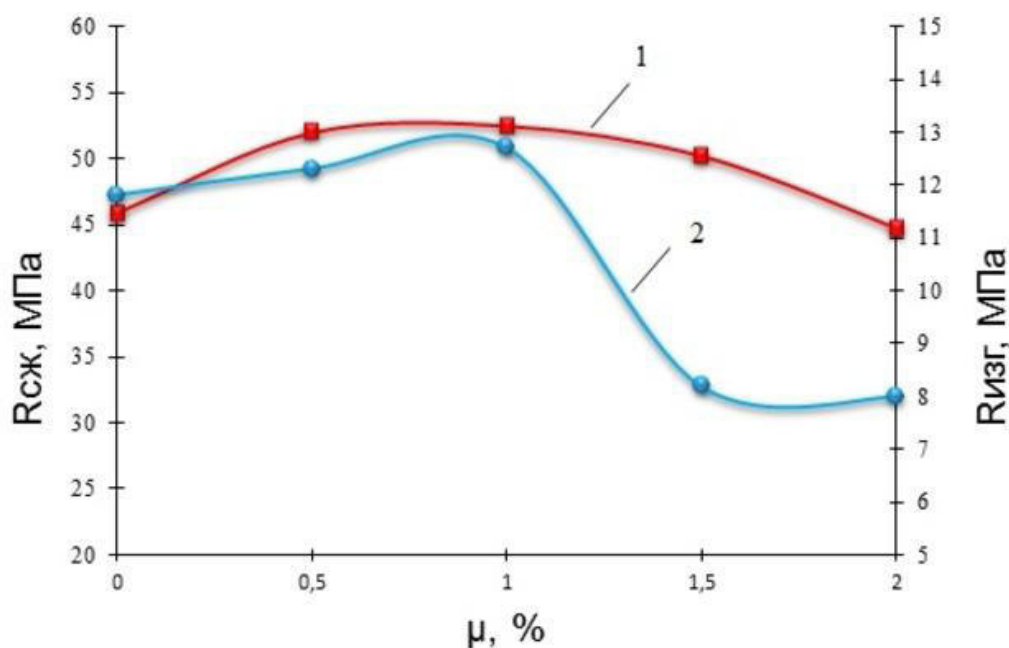


Рис. 1. Зависимость пределов прочности на сжатие (кривая 1) и на растяжение при изгибе (кривая 2) образцов фибробетона от объемной концентрации ВБО

По данным экспериментальных исследований можно наблюдать определенную закономерность прироста прочности в образцах с добавлением отходов базальтовой ваты. Образцы состава с добавлением ВБО в оптимальном количестве (1 % от объема бетона) и с определенным методом их введения в бетонную смесь показывают прирост предела прочности на сжатие на 6,6 МПа. Прирост предела прочности на растяжение при изгибе составляет 0,9 МПа по сравнению с эталонным составом без добавления ВБО.

Как видно из приведённых выше таблиц, одна из важнейших статистических характеристик, характеризующая однородность бетонной смеси, а

именно коэффициент вариации прочности фибробетона лежит в допустимых пределах в большинстве случаев. Имеются отдельные отклонения, превышающие нормативное значение коэффициента вариации, равного 13,5 % (19,5 % при объемной концентрации ВБО 0 % для пределов прочности фибробетона на сжатие, а также 14,4 и 25,9 % при объемной концентрации ВБО 0,5 и 1,5 % соответственно для пределов прочности фибробетона на растяжение при изгибе), что не портит общей картины результатов испытаний и чего можно избежать в производственных условиях.

Заключение. Таким образом, использование разработанного в данной работе фибробетона имеет целый ряд неоспоримых достоинств: его применение, в первую очередь, может помочь значительно уменьшить поперечные сечения конструкций из него и снизить процент стержневого армирования, сократить объем выбросов производств, содействовать сохранению окружающей среды и экономии как энергоресурсов, так и природных ресурсов, а также вести к снижению стоимости конструкций.

Список литературы

1. Antoine E. Naaman. Fiber reinforced concrete: five decades of progress. Proceedings of the 4th Brazilian Conference on Composite Materials BCCM4. 2018, Vol. 3. P. 35-56.
2. Naaman A.E. «Fiber Reinforced Cement and Concrete Composites». Techno Press 3000, Florida, 2017. 765 p.
3. Баженов Ю.М. Новому веку – новые эффективные материалы и технологии // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI в. 2001. №1. С. 12-13.
4. Abbas U. Materials Development of Steel-and Basalt Fiber-Reinforced Concretes // Norwegian University of Science and Technology, 2013. 162 p.
5. Рабинович Ф.Н. Композиты на основе дисперсно-армированных бе-

тонов. Вопросы теории и проектирования, технология, конструкции [Текст]. 3-е изд. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2011. 642 с.

6. Bin Wei, 2011, Degradation of basalt fibre and glass fibre/epoxy resin composites in seawater, Elsevier Corrosion Science Journal, Vol 53. P. 426-431.

7. S.M.M Sabet, 2015, The effect of thermal treatment on tensile properties of basalt fibres, Journal of Ceramic Science and Technology, Volume 6 issue 3. P. 245-248.

8. Sami Elshafie, Gareth Whittleston. Evaluating the Efficiency of Basalt and Glass Fibres on Resisting the Alkaline, Acid, and Thermal Environments. American Journal of Materials Science. 2016, 6(1). P. 19-34.

9. Van de Velde K, Basalt Fibres as Reinforcement for Composites. Department of Textiles, Ghent University, Technologiepark 907, B-9052 Zwijnaarde, Belgium.

10. Shuni Ying 2013, Chemical and Thermal Resistance of Basalt Fibre in Inclement Environments. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. June 2013, Vol. 28, Issue 3. P. 560-565.

11. Волков И.В. Проблемы применения фибробетона в отечественном строительстве // Строительные материалы. 2005. № 6. С. 27-29.

12. ООО «Парок» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.paroc.ru/knowhow>, свободный. – Загл. с экрана (дата обращения 23.09.2018).

13. Белов В.В. Дисперсно-армированный газобетон с использованием базальтовых отходов / В.В. Белов, Р.А. Али // Цемент и его применение. 2016. № 3. С. 102-105.

14. Состав сырьевой смеси для изготовления неавтоклавного газобетона // Патент России № 2616303. 2017. Бюл. № 11. / Белов В.В., Али Рушди Ахмед.

15. Сошкина Г.Н. Легкие бетоны неавтоклавного твердения на основе зол и отходов производства минеральной ваты: дис. канд. тех. наук: 05.23.05. Новосибирск, 2002.

16. Wei-Ting Lin A.C. Rock wool wastes as a supplementary cementitious

material replacement in cement-based composites. *Comput. Concr.* 2013. 11 p.

17. Lin W.T., Han T.Y., Huang C.C., Cheng A., Huang R., Using Rock Wool Wastes as Partial Replacement of Cement in Cement-Based Composites. *Adv. Sci. Lett.* 2012, 8. P. 489-494.

18. Lin W.T., Han T.Y., Huang C.C., Cheng A., Huang R. Using Rock Wool Wastes as Partial Replacement of Cement in Cement-Based Composites. *Adv. Sci. Lett.* 2012, 8. P. 489-494.

19. Баженов Ю.М. Технология бетона. Москва: АСВ, 2011. 501 с.

20. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительное материаловедение. М.: Инфа – инженерия, 2013. 832 с.

Reference

1. Naaman A.E. Fiber reinforced concrete: five decades of progress. Proceedings of the 4th Brazilian Conference on Composite Materials BCCM4. 2018, Vol. 3. P. 35-56.

2. Naaman A.E. «Fiber Reinforced Cement and Concrete Composites». Techno Press 3000, Florida, 2017. 765 p.

3. Bazhenov Ju.M. Novomu veku – novye jeffektivnye materialy i tehnologii [New century - new effective materials and technologies] // Stroitel'nye materialy, oborudovanie i tehnologii XXI v. 2001. №1. P. 12-13 (in Russian).

4. Abbas U. Materials Development of Steel-and Basalt Fiber-Reinforced Concretes // Norwegian University of Science and Technology, 2013. 162 p.

5. Rabinovich F.N. Kompozity na osnove dispersno-armirovannyh betonov. Voprosy teorii i proektirovaniya, tehnologija, konstrukcii [Composites Based on Fiber Reinforced Concretes. Problems of Theory and Design, Technologies, Structures]. 3-e izd. M.: Izdatel'stvo Associacii stroitel'nyh vuzov, 2011. 642 p. (in Russian).

6. Bin Wei, 2011, Degradation of basalt fibre and glass fibre/epoxy resin composites in seawater, Elsevier Corrosion Science Journal, Vol 53. P. 426-431.

7. S.M.M. Sabet, 2015, The effect of thermal treatment on tensile properties of basalt fibres, *Journal of Ceramic Science and Technology*, Volume 6 issue 3. P. 245-248.

8. Sami Elshafie, Gareth Whittleston. Evaluating the Efficiency of Basalt and Glass Fibres on Resisting the Alkaline, Acid, and Thermal Environments. *American Journal of Materials Science*. 2016, 6(1). P. 19-34.

9. Van de Velde K, Basalt Fibres as Reinforcement for Composites. Department of Textiles, Ghent University, Technologiepark 907, B-9052 Zwijnaarde, Belgium.

10. Shuni Ying 2013, Chemical and Thermal Resistance of Basalt Fibre in Inclement Environments. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* June 2013, Vol. 28, Issue 3. P. 560-565.

11. Volkov I.V. Problemy primeneniya fibrobetona v otechestvennom stroitel'stve [Problems of using fiber-reinforced concrete in domestic building industry] // *Stroitel'nye materialy*. 2005. № 6. P. 27-29 (in Russian).

12. Paroc Group. Date Views 23.09.2018 www.paroc.ru

13. Belov V.V. Dispersno-armirovannyj gazobeton s ispol'zovaniem bazal'tovyh othodov [Disperse reinforced concrete with powdered basalt waste. *Journal Cement and its Applications*] / V.V. Belov, R.A. Ali // *Cement i ego primeneniye*. 2016. № 3. P. 102-105 (in Russian).

14. Sostav syr'evoy smesi dlja izgotovlenija neavtoklavnogo gazobetona [Composition of the raw mixture for production of non-autoclaved aerated concrete] // *Patent Rossii* № 2616303. 2017. Bjul. № 11. / Belov V.V., Ali Rushdi Ahmed (in Russian).

15. Soshkina G.N. Legkie betony neavtoklavnogo tverdenija na osnove zol i othodov proizvodstva mineral'noj vaty [Lightweight concretes based on ashes and mineral wool wastes solidified without autoclave]: dis. kand. teh. nauk: 05.23.05. Novosibirsk, 2002 (in Russian).

16. Wei-Ting Lin A.C. Rock wool wastes as a supplementary cementitious material replacement in cement-based composites. *Comput. Concr.* 2013, 11.

17. Lin W.T., Han T.Y., Huang C.C., Cheng A., Huang R. Using Rock Wool Wastes as Partial Replacement of Cement in Cement-Based Composites. *Adv. Sci. Lett.* 2012, 8. P. 489-494.

18. Lin W.T., Han T.Y., Huang C.C., Cheng A., Huang R. Using Rock Wool Wastes as Partial Replacement of Cement in Cement-Based Composites. *Adv. Sci. Lett.* 2012, 8. P. 489-494.

19. Bazhenov Ju.M. *Tehnologija betona [Technology of Concrete]*. Moskva: ASV, 2011. 501 p. (in Russian).

20. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. *Stroitel'noe materialovedenie [Materials science]*. M.: Infa – inzhenerija, 2013. 832 p. (in Russian).

Белов Владимир Владимирович – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Производство строительных изделий и конструкций» Тверского государственного технического университета

Абрамов Даниил Генадьевич – аспирант кафедры «Производство строительных изделий и конструкций» Тверского государственного технического университета

УДК 666.972.16

**ХАРАКТЕРИСТИКИ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ
ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ БЕТОНА,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ**

В.Т. Перцев¹, Я.З. Халилбеков¹, А.А. Леденев^{2}*

*¹Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

*²Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная
академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
Российская Федерация, 394064, г. Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54а*

**Адрес для переписки: Леденев Андрей Александрович, E-mail: ledenoff@mail.ru*

В статье приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований в области разработки и применения комплексных органоминеральных добавок для бетона. Показано, что повышение эффективности применения комплексных органоминеральных добавок в бетонах может быть реализовано путем расширения сырьевой базы минеральных компонентов с использованием материалов различной природы и состава, а также совершенствования механизма совместного действия минеральных и химических компонентов. Представлен системный подход к определению характеристик минеральных компонентов с учетом механизма действия и их роли в процессах структурообразования цементных систем. Применение представленного системного подхода, а также комплекса физико-химических методов исследований позволит целенаправленно подойти к оценке эффективности минеральных компонентов, применяемых в составе органоминеральных добавок для регулирования свойств бетонных смесей и бетонов.

Ключевые слова: минеральные компоненты, органоминеральные добавки для бетона, физико-химические методы исследований

**CHARACTERISTICS OF MINERAL COMPONENTS OF
ORGANIC-MINERAL ADDITIVES FOR THE CONCRETE,
THEIR APPLICATIONS DEFINING EFFICIENCY**

V.T. Pertsev¹, Y.Z. Halilbekov¹, A.A. Ledenev^{2}*

¹*Voronezh State Technical University, Russian Federation,
394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktiabria, 84*

²*«Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and
Y.A. Gagarin Air Force Academy» (Voronezh), Russian Federation,
394064, Voronezh, ul. St. Bol'shevnikov, 54a*

**Corresponding author: Andrey A. Ledenev, E-mail: ledenoff@mail.ru*

In article results theoretical and experimental researches in the field of working out and application complex organic-mineral additives for concrete are resulted. It is shown, that increase of efficiency of application complex organic-mineral additives in concrete can be realised by expansion of a raw-material base of mineral components with use of materials of the various nature and structure, and also perfection of the mechanism of joint action of mineral and chemical components. The system approach to definition of characteristics of mineral components taking into account the mechanism of action and their role in processes of structurization of cement systems is presented. Application of the presented system approach, and also a complex of physical and chemical methods of researches will allow to approach to an estimation of efficiency of the mineral components applied in structure organic-mineral of additives for regulation of properties of concrete mixes and concrete purposefully.

Keywords: mineral components, organic-mineral additives for concrete, physicochemical methods of researches

Введение. Исследованию влияния химических, минеральных, а также комплексных органоминеральных добавок (ОМД) на формирование структуры и свойства бетонных смесей и бетонов посвящено большое количество

работ [1-18]. Повышение эффективности применения комплексных ОМД в бетонах может быть реализовано путем расширения сырьевой базы минеральных компонентов, а также совершенствования механизма совместного действия минеральных и химических компонентов. При этом необходимым является проведение комплексной оценки характеристик минеральных компонентов, определяющих эффективность их применения в составе ОМД, с применением современных физико-химических методов исследований.

Теоретические и экспериментальные исследования

Как известно, ОМД представляют собой композиции, включающие минеральный компонент – твердый носитель, на поверхности которого зафиксирован моно- или полимолекулярный слой химических соединений – поверхностно-активных веществ (ПАВ), электролитов. Согласно существующим теоретическим представлениям химии привитых поверхностных соединений модель поверхности модифицированного материала выглядит следующим образом (рис. 1) [19]. Фиксация химического вещества на поверхности минерального компонента может осуществляться за счет физического и химического взаимодействия.

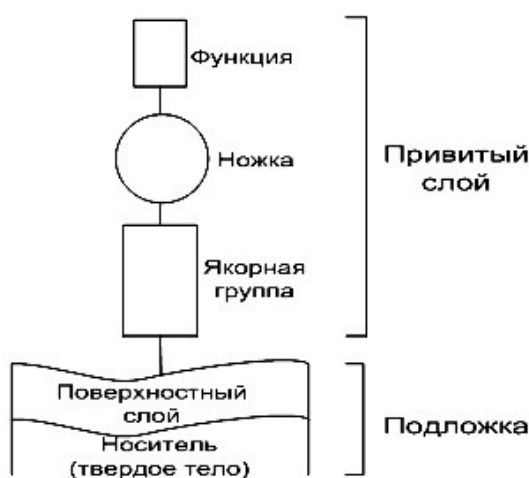


Рис. 1. Общая схема поверхностно-модифицированного материала [19]

Эффективность минеральных компонентов в составе ОМД будет определяться как общими, так и индивидуальными характеристиками, оказывающими полифункциональное влияние на формирование структуры и свойства цементных систем. Кроме того, при совместном использовании минеральных и химических компонентов реализуются дополнительные физико-химические процессы на границе раздела фаз. Для изучения сложных физико-химических процессов формирования структуры цементных систем необходимо привлечение методологических подходов с учетом фундаментальных положений физической и коллоидной химии, химии привитых поверхностных соединений, физико-химической механики, статистической физики, математического и компьютерного моделирования, а также современных методов исследований характеристик компонентов ОМД.

С целью систематизации минеральных компонентов, применяемых в составе ОМД, была разработана их классификация по следующим группам [20]:

- по генезису;
- по способу получения;
- по химико-минералогическому составу (по основным химическим соединениям);
- по химическим кислотно-основным свойствам активных центров поверхности;
- по природе поверхностных центров;
- по механизму действия в цементных системах.

В ходе анализа представленных классификационных групп минеральных компонентов разработана система факторов, определяющих их эффективность в составе ОМД [20]. Основными факторами являются характеристики состава, структуры и свойств минеральных компонентов:

- химико-минералогический состав;
- гранулометрический состав;
- удельная поверхность (дисперсность);

- водородный показатель pH;
- активность поверхностных центров;
- пористость;
- фрактальность поверхности;
- адсорбционная способность;
- активность в цементных системах.

Установление влияния характеристик минеральных компонентов ОМД на формирование структуры и свойства цементных систем, их количественная и качественная оценка позволит определить взаимное сочетание и синергетический эффект в системе «минеральный компонент – химическая добавка», а также расширить представления о механизме действия новых ОМД для регулирования свойств бетонных смесей и бетонов.

При оценке эффективности минеральных компонентов ОМД, как правило, тонкодисперсных, в основном учитывается «химический» фактор, обусловленный химико-минералогическим составом и активностью, а также «физический» фактор, связанный с получением плотных структур цементного камня. Однако, механизм действия минеральных компонентов на гетерогенную систему бетона чрезвычайно сложен и отличается многофункциональностью и разнонаправленностью. Вследствие высокой поверхностной активности минеральных компонентов в значительной степени проявляются межчастичные и межфазные взаимодействия, что приводит к изменению свойств всей цементной системы. С увеличением дисперсности роль поверхностных сил становится определяющей, меняется структура и свойства (рис. 2).

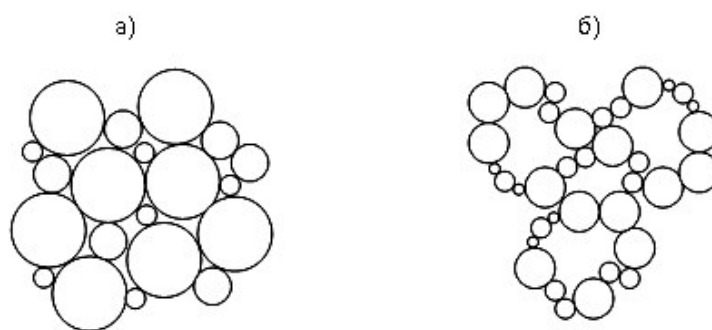


Рис. 2. Модели формирования структуры дисперсных систем:
(а) грубодисперсных и (б) тонкоизмельченных частиц

Дисперсная система, представленная отдельными частицами, в результате процессов самоорганизации формируется в виде агрегатов, которые образуют «цепочную» микроструктуру с высокой пористостью и пустотностью.

Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что тонкодисперсные минеральные компоненты имеют агрегированную фрактально-кластерную структуру (рис. 3). Поверхность отдельных частиц минеральных компонентов также имеет характерную фрактальную структуру (рис. 4).

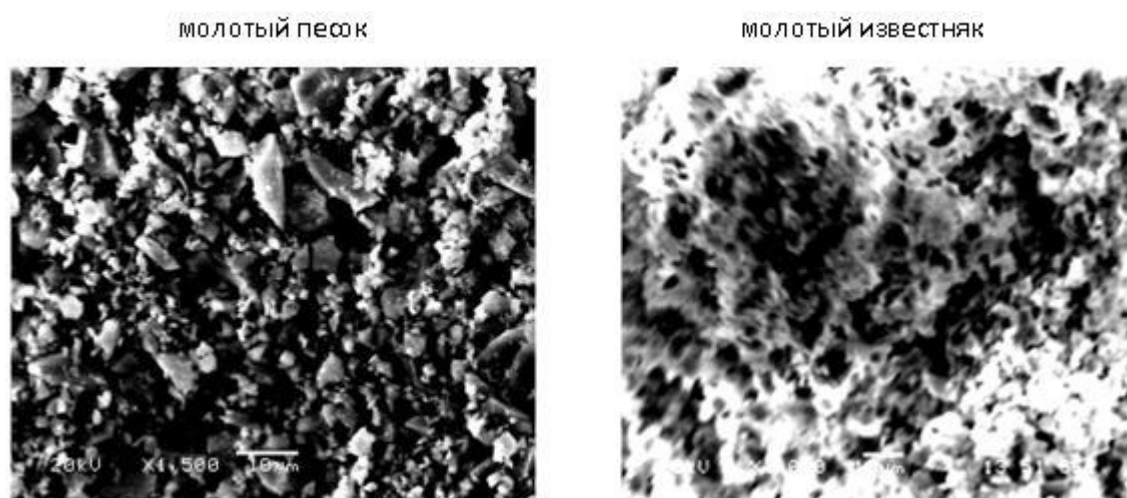


Рис. 3. Изображения микроструктуры тонкодисперсных минеральных компонентов, полученные методом электронной микроскопии (удельная площадь поверхности $700 \text{ м}^2/\text{кг}$)

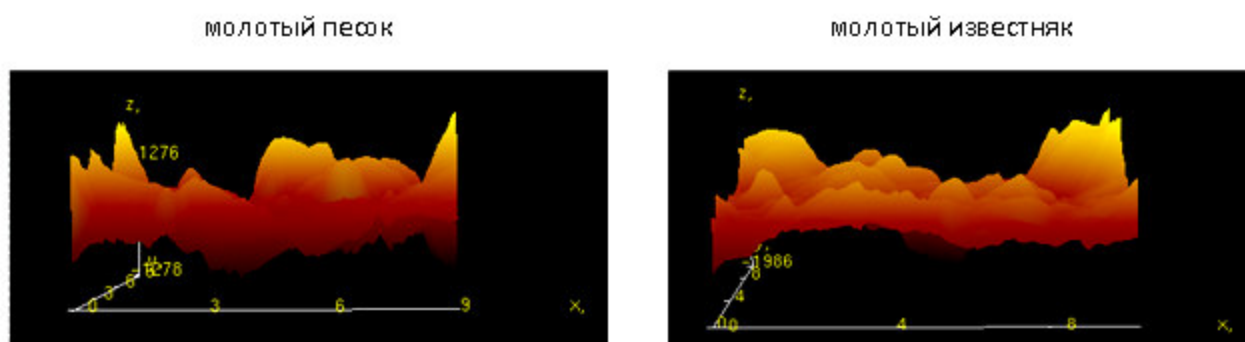


Рис. 4. Изображения структуры поверхности частиц твердой фазы минеральных компонентов, полученные методом атомно-силовой микроскопии; единицы измерений: по оси X и Y – мкм, по оси Z – нм (удельная площадь поверхности $700 \text{ м}^2/\text{кг}$)

Особенностью фрактально-кластерных структур является их самоподобие, проявляющееся на микро - и мезоуровнях, которое оказывает существенное влияние на процессы раннего коагуляционного структурообразования, а также схватывания и твердения цементного камня. Фрактальные образования представляют собой особый тип пространственной структуры, характеризующийся нелинейностью и неравномерностью, связанной с нарушением симметрии в системе. В таких системах эффективность минеральных компонентов во многом будет определяться факторами, характеризующими структуру и свойства поверхности частиц, которые зачастую не учитываются: форма, шероховатость, природа поверхности, наличие активных центров и др.

Выявление закономерностей формирования структур позволит связать структурные характеристики цементных систем с их свойствами. При этом дополнительного рассмотрения требуют вопросы количественной и качественной оценки характеристик минеральных компонентов с использованием комплекса физико-химических методов исследований (таблица).

Характеристики минеральных компонентов ОМД и комплекс методов исследований

№ п/п	Характеристика	Количественный показатель	Методы исследований
1	2	3	4
состав минеральных компонентов			
1	химико-минералогический состав	- содержание оксидов и минералов, %	- элементный анализ; - химический анализ; - рентгенографический анализ; - дифференциально-термический анализ; - спектральный анализ
2	гранулометрический состав	- размер частиц, мкм, нм	- лазерная дифракция; - электронная микроскопия - дисперсионный анализ
структура и свойства минеральных компонентов			
3	удельная поверхность (дисперсность)	- м ² /кг, см ² /г	- адсорбционные методы; - методы газопроницаемости и др.
4	водородный показатель	- рН	- индикаторный метод; - ионометрический метод и др.
5	активность поверхностных центров	- сила брэнстедовских, льюисовских, основных центров, кДж/моль	- ИК-спектроскопия

Продолжение таблицы

1	2	3	4
6	пористость	- объем пор, размер, %, мкм, нм	- порометрия
7	фрактальность поверхности	- фрактальная размерность, D	- сканирующая зондовая микроскопия; - электронная микроскопия; - оптическая микроскопия
8	адсорбционная способность	- количество адсорбированного вещества, г/см ² , мг/г	- спектральный анализ
9	активность	- мг/г; - Дж/кг; - прочность цементного камня, МПа	- кинетика поглощения СаО; - тепловыделение; - физико-механические испытания

Заключение. Представленный системный подход к определению характеристик минеральных компонентов с учетом механизма действия и их роли в процессах структурообразования цементных систем, а также применение комплекса физико-химических методов исследований позволит целенаправленно подойти к оценке эффективности минеральных компонентов, применяемых в составе ОМД для регулирования свойств бетонных смесей и бетонов.

Список литературы

1. Демьянова В.С. Высокодисперсные органоминеральные модификаторы цементного камня и бетона // Известия ВУЗов. Строительство. 2003. № 3. С. 73.
2. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Батраков В.Г. Комплексный модификатор бетона марки МБ – 01 // Бетон и железобетон. 1997. № 5. С. 38-41.
3. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. 2-е изд. Москва: Технопроект, 1998. 768 с.
4. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: АСВ, 2006. 368 с.
5. Шатов А.Н. Модификаторы для бетона ответственного назначения /

А.Н. Шатов // Бетон и железобетон. 2013. № 1. С. 7-9.

6. Шейнфельд А.В. Органоминеральные модификаторы как фактор, повышающий долговечность железобетонных конструкций / А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. 2014. № 3. С. 16-21.

7. Каприелов С.С. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива / С.С. Каприелов, В.Г. Батраков, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. 1999. № 6. С. 6-10.

8. Ушеров-Маршак А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы / А.В. Ушеров-Маршак // Строительные материалы. 2006. № 10. С. 8-12.

9. Artigues J.C. Impermeability and resistance to carbonation of concrete with microsilica and water-reducing agents / J.C. Artigues, J. Curado, E. Iglesias // *Admixtures for Concrete. Improvement of Properties: Proceedings of the International Symposium held by RILEM*. London: Chapman and Hall, 1990. P. 229-240.

10. Artigues J.C. Study of the effectiveness of water-reducing additives on concrete with microsilica / J.C. Artigues, J. Curado, E. Iglesias // *Admixtures for Concrete. Improvement of Properties: Proceedings of the International Symposium held by RILEM*. London: Chapman and Hall, 1990. P. 156-167.

11. Larbi J.A. The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems / J.A. Larbi, J.M. Bijen // *Cem. and Concr. Res.* 1990. V20. № 4. P. 506-516.

12. Mather, B *Concrete-Vear 2000, Revisited in 1995* / B. Mather // *Adam Neville Symposium on Concrete Technology*. Las Vegas USA. 1995. P. 1-9.

13. Collepardy M. *The New Concrete*. Published by Grafishe Tintoretto / M. Collepard. Italy, 2006. 421 p.

14. Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions / O. Burgos-Montes [et al.] // *Construction and Building Materials*. 2012. № 31. P. 300-309.

15. Lazniewska-Piekarczyk Beata. The influence of selected new generation admixtures on the workability, air-voids parameters and frost-resistance of self-compacting concrete / Lazniewska-Piekarczyk Beata // *Construction and Building*

Materials. 2012. P. 310-319.

16. Corinaldesi Valeria. Combined effect of expansive, shrinkage reducing and hidrophobic admixtures for durable self-compacting concrete / Corinaldesi Valeria // Construction and Building Materials. 2012. P. 758-764.

17. Ma Baoguo. Rheological properties of self-compacting concrete paste containing chemical admixtures / Ma Baoguo, Wang Huixian. J. Wuhan Univ. Nechnol // Mater. Sci. Ed. 2013. № 2. P. 291-297.

18. Mardani-Aghabaglou Ali. Effect of different types of superplasticizer on fresh, rheological and strength properties of self-consolidating concrete / Mardani-Aghabaglou Ali, Tuyan Murat, Yilmaz Gokhan, Arioiz Omer, Ramyar Kambiz / Construction and Building Materials. 2013. P. 1020-1025.

19. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.

20. Перцев В.Т., Леденев А.А., Рудаков О.Б. Физико-химические подходы к разработке эффективных органоминеральных добавок для бетона // Конденсированные среды и межфазные границы. Том 20. № 3. С. 432-442.

Reference

1. Dem'yanova V.S. Vysokodispersnye organomineral'nye modifikatory cementnogo kamnya i betona // Izvestiya VUZov. Stroitel'stvo. 2003. № 3. S. 73.

2. Kaprielov S.S., SHEjnfel'd A.V., Batrakov V.G. Kompleksnyj modifikator betona marki MB – 01 // Beton i zhelezobeton. 1997. № 5. P. 38-41.

3. Batrakov V.G. Modificirovannye betony. Teoriya i praktika. 2-e izd. Moskva: Tekhnoproekt, 1998. 768 p.

4. Bazhenov Yu.M., Dem'yanova V.S., Kalashnikov V.I. Modificirovannye vysokokachestvennye betony. M.: ASV, 2006. 368 p.

5. SHatov A.N. Modifikatory dlya betona otvetstvennogo naznacheniya / A.N. SHatov // Beton i zhelezobeton. 2013. № 1. P. 7-9.

6. SHEjnfel'd A.V. Organomineral'nye modifikatory kak faktor, povy-

shayushchij dolgovechnost' zhelezobetonnyh konstrukcij / A.V. SHEjnfel'd // Beton i zhelezobeton. 2014. № 3. P. 16-21.

7. Kaprielov S.S. Modificirovannye betony novogo pokoleniya: real'-nost' i perspektiva / S.S. Kaprielov, V.G. Batrakov, A.V. SHEjnfel'd // Beton i zhelezobeton. 1999. № 6. P. 6-10.

8. Usherov-Marshak A.V. Dobavki v beton: progress i problemy / A.V. Usherov-Marshak // Stroitel'nye materialy. 2006. № 10. P. 8-12.

9. Artigues J.C. Impermeability and resistance to carbonation of concrete with microsilica and water-reducing agents / J.C. Artigues, J. Curado, E. Iglesias // Admixtures for Concrete. Improvement of Properties: Proceedings of the International Symposium held by RILEM. London: Chapman and Hall, 1990. P. 229-240.

10. Artigues J.C. Study of the effectiveness of water-reducing additives on concrete with microsilica / J.C. Artigues, J. Curado, E. Iglesias // Admixtures for Concrete. Improvement of Properties: Proceedings of the International Symposium held by RILEM. London: Chapman and Hall, 1990. P. 156-167.

11. Larbi J.A. The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems / J.A. Larbi, J.M. Bijen // Cem. and Concr. Res. 1990. V20. № 4. P. 506-516.

12. Mather, B Concrete-Vear 2000, Revisited in 1995 / B. Mather // Adam Neville Symposium on Concrete Technology. Las Vegas USA. 1995. P. 1-9.

13. Collepardy M. The New Concrete. Published by Grafishe Tintoretto / M. Collepard. Italy, 2006. 421 p.

14. Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions / O. Burgos-Montes [et al.] // Construction and Building Materials. 2012. № 31. P. 300-309.

15. Lazniewska-Piekarczyk Beata. The influence of selected new generation admixtures on the workability, air-voids parameters and frost-resistance of self-compacting concrete / Lazniewska-Piekarczyk Beata // Construction and Building Materials. 2012. P. 310-319.

16. Corinaldesi Valeria. Combined effect of expansive, shrinkage reducing

and hydrophobic admixtures for durable self-compacting concrete / Corinaldesi Valeria // Construction and Building Materials. 2012. P. 758-764.

17. Ma Baoguo. Rheological properties of self-compacting concrete paste containing chemical admixtures / Ma Baoguo, Wang Huixian. J. Wuhan Univ. Technol // Mater. Sci. Ed. 2013. № 2. P. 291-297.

18. Mardani-Aghabaglou Ali. Effect of different types of superplasticizer on fresh, rheological and strength properties of self-consolidating concrete / Mardani-Aghabaglou Ali, Tuyan Murat, Yilmaz Gokhan, Arioiz Omer, Ramyar Kambiz / Construction and Building Materials. 2013. P. 1020-1025.

19. Himiya privityh poverhnostnyh soedinenij / Pod red. G.V. Lisichkina. M.: FIZMATLIT, 2003. 592 p.

20. Percev V.T., Ledenev A.A., Rudakov O.B. Fiziko-himicheskie podhody k razrabotke ehffektivnyh organomineral'nyh dobavok dlya betona // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. Tom 20. № 3. P. 432-442.

Перцев Виктор Тихонович – д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Халилбеков Ясин Зиятханович – аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Леденев Андрей Александрович – канд. техн. наук, старший научный сотрудник Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж)

УДК 620.18:620.17

**ОБЗОР КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА,
ФОРМОЙ КОТОРОГО МОЖНО УПРАВЛЯТЬ С ПОМОЩЬЮ
СВЕТА, НАГРЕВАНИЯ И МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

А.И. Отченашенко, В.В. Корнеева*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Отченашенко Александр Иванович, E-mail: alot.zte@gmail.com*

Взаимодействие между светом и веществом изучено достаточно давно. С помощью оптико-механики можно деформировать материал в зависимости от поставленных целей. В статье рассмотрены гибкие композиционные материалы, которые при освещении способны к движению на макроуровне. Эти композиты могут использоваться в виде пленки, губки и гидрогеля и могут приводиться в движение светом. В качестве примеров универсальности этого подхода демонстрируются эластомерные композиты для перемещения объектов и «двигатели», вращающиеся под воздействием света.

Ключевые слова: инновационные материалы, светореагирующие композиты, управление формой материала, шелковый фиброин, полидиметилсилоксан, двигатель Кюри, фототермическое размагничивание, диоксид хрома, биополимеры, эластомеры

**REVIEW OF COMPOSITION MATERIAL, FORM OF WHICH IS
POSSIBLE TO BE CONTROL BY MEANS OF LIGHT, HEATING AND
MAGNETIC FIELD**

A.I. Otchenashenko, V.V. Korneeva*

**Corresponding author: Alexander I. Otchenashenko, E-mail: alot.zte@gmail.com*

The interaction between light and matter has long been studied. With the help of optical mechanics, you can deform the material, depending on the goals. The article presents flexible material composites that, when illuminated, are capable of macroscale motion. These composites can be used as films, sponges and hydrogels and can be activated by light. As examples of the versatility of this approach, elastomeric composites for moving objects and «engines» rotating under the influence of light are demonstrated.

Keywords: innovative materials, light-reactive composites, information management, silk fibroin, polydimethylsiloxane, Curie engine, photothermal demagnetization, chromium dioxide, biopolymers, elastomers

Введение. Актуаторы – это устройства, используемые для перемещения или изменения формы механической системы различными способами. Среди таких механизмов, способных вызывать механическую деформацию, свет обладает отличительными преимуществами: возможность беспроводного управления, легкость в получении и точечная направленность. Такие фотомеханические системы в большинстве своем основаны на жидком кристалле [1-4], оптической градиентной силе [5], полимерах памяти формы [6, 7] или неэквивалентном расширении градиентных материалов [8-10]. Срабатывание в основном зависит от направления падающего света или градиента материала. С помощью большинства оптико-механических устройств можно выполнять простые движения, такие как изгиб [3, 6, 10, 11], скручивание [4, 12] или расширение [1, 13], при простой модуляции света, и достижение движений, таких как сгибание [14, 15], ходьба [8, 16], плавание [17, 18] или размахивание [2], при сложном световом рисунке или специальной конструкции. Однако во многих случаях, эта модуляция не может быть выполнена, а движения ограничены из-за специфичной конструкции.

Ферромагнитные материалы, которые широко используются для магнитных приводов [19, 20], становятся парамагнитными, когда превышает их температура Кюри, и теряют намагниченность. Однако большинство материалов, используемых в магнитных приводах, имеют высокую температуру Кюри: 857 К для магнетита Fe_3O_4 [21], 1043 К для железа, 1394 К для кобальта и 631 К для никеля [22], что затрудняет значительное изменение их магнитных свойств при комнатной температуре. Термочувствительные ферриты используются для приводов [23, 24] и при конструировании микророботов [25] в зависимости от того, как меняются их магнитные свойства при изменении температуры. Например, сплавы, изготовленные в основном из железа и никеля, которые могут иметь температуру Кюри до 310 К, достаточно хрупкие и объемные, и не обладают механической гибкостью. Диоксид хрома (CrO_2) представляет собой ферромагнетик, который широко используется в производстве устройств хранения данных [26]. Чистый и немодифицированный CrO_2 имеет значительно более низкую температуру Кюри 391 К [27], что дает возможность добиться больших изменений в намагниченности с относительно небольшими изменениями температуры в ограниченном температурном диапазоне.

Рассмотрим, как используется технология введения светочувствительных магнитных композитов CrO_2 в нескольких гибких, эластомерных, механически прочных и долговечных материалах.

Оптически индуцированное размагничивание предоставляет множество возможностей для беспроводного приведения в действие, формирования формы и деформации в ответ на световое воздействие. Из-за своей полиморфной природы, биополимеры и эластомеры обладают высокой гибкостью, что позволяет использовать их в качестве магнитно-инертных матриц для ферромагнитных легирующих примесей. Гибкость позволяет использовать разнообразные формы материала и регулировать механические свойства, что обеспечивает более длительный срок службы и хорошую воспроизводимость. В частности, в качестве базовых материалов для получения оптико-

механических композитов используются шелковый фиброин (ШФ) и полидиметилсилоксан (ПДМС). ШФ представляет собой универсальный биосовместимый, полиморфный и биоразлагаемый полимер [28] с хорошими оптическими свойствами [29-31], который может быть применен в биомедицине [32, 33], а ПДМС – широко используемый в микромеханике, прототипировании, аналитической химии, прозрачный эластомер [34-36]. Композиты изготавливаются путем прямого включения ферромагнитного порошка CrO_2 в прекурсоры биополимерных и эластомерных матриц при формировании материала. Ферромагнитный порошок имеет средний размер частиц, порядка 10 мкм, он предварительно обрабатывается бисульфитом натрия для получения восстановленного барьерного поверхностного слоя [37].

Обработка предотвращает реакции окисления с водой и органическими растворителями, позволяя смешивать порошок CrO_2 непосредственно с ШФ или ПДМС без введения каких-либо дополнительных агрегатов. Различные формы ШФ и эластомеров после этого станут обладать магнитными свойствами. Массовое отношение CrO_2 к ШФ или ПДМС будет обозначаться процентным содержанием.

Стоит отметить, что магнитная ШФ-пленка является гибкой и непрозрачной и что добавление CrO_2 в матрицу ШФ вызывает физическое сшивание белка, делая пленку нерастворимой в воде.

Частицы CrO_2 равномерно распределены в плоскости, но градиентная структура присутствует вне плоскости. Градиент CrO_2 можно увидеть на микроскопических изображениях поперечного сечения пленок. Магнитные ПДМС могут быть легко сформированы в различные формы и в различные узоры. Дополнительные формы легкого активного магнитного материала могут быть получены путем использования полиморфизма ШФ для производства магнитных губок, монолитов и гидрогелей. Эти композиты демонстрируют сильные магнитные свойства и могут просто управляться постоянным магнитом.

Полученные материалы являются светочувствительными и приводятся

в движение по простому механизму, показанному на рис. 1.

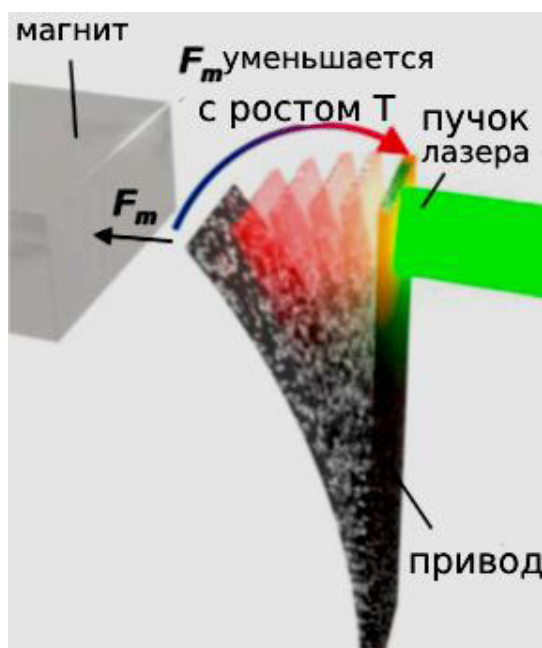


Рис. 1. Схема приведения в движение композитного материала путем фототермического размагничивания

Композитный материал на основе CrO_2 помещается в магнитное поле, создаваемое либо постоянным магнитом, либо электромагнитом. Амплитуда поля превышает коэрцитивность материала и, следовательно, магнитная сила притягивает его. Он сгибается к магниту и достигает состояния равновесия, когда магнитная сила и сила упругости сбалансированы. Когда магнитный композит, освещен светом, например, лазером или солнечным светом, фотонная энергия преобразуется в тепловую энергию, что приводит к увеличению температуры материала. Из-за ферромагнитной природы при повышении температуры T его локальная магнитная восприимчивость χ уменьшается.

Приложенная к образцу магнитная сила притяжения:

$$F = (m \cdot \nabla) B, \quad (1)$$

с намагниченностью:

$$m = (\chi / \mu_0) B. \quad (2)$$

Пока профиль магнитного поля остается неизменным, сила F и магнитная восприимчивость χ уменьшаются в результате высокой температуры. Согласно теории балок Эйлера-Бернулли [38], меньшая магнитная сила приводит к меньшему изгибу балки. Когда источник света удаляется, температура исполнительного механизма уравнивается температурой окружающей среды, в результате чего увеличивается намагниченность, и тем самым изменяется отклонение.

Время и характеристики реакции зависят от эффективности фототермического преобразования, так как изменение температуры, вызванное светом, непосредственно определяет отклонение и временную шкалу потерь намагниченности. Эффект анализируется путем формирования магнитных ШФ-пленок ($8 \text{ мм} \times 2 \text{ мм}$) с различными процентами загрузки CrO_2 и оценки реакции материала при воздействии лазерного луча непрерывной волны диаметром 2 см ($\lambda = 532 \text{ нм}$). Распределение интенсивности света на пути луча имеет Гауссов профиль, а образец расположен в центре луча. Полная мощность света, падающего на образец, рассчитывается путем интегрирования гауссовского распределения интенсивности света относительно места расположения образца и его площади поверхности. Температура измеряется ИК-камерой в течение 1-минутного периода после стабилизации температуры. Установлено, что изменение температуры линейно зависит от мощности падающего излучения (рис. 2). На различные концентрации CrO_2 максимальные температуры не оказывают существенного влияния: начальная температура и температура после добавления CrO_2 различаются в пределах 12 К друг от друга (рис. 2). Это объясняется высоким поглощением света при любых концентрациях CrO_2 . Время термической релаксации τ измеряется путем последовательного воздействия света (включения / выключения лазера) и оценивается с помощью экспоненциальной функции в соответствии с законом охлаждения Ньютона [39]:

$$\text{нагревание: } T = T_{\text{максимальная}} - (T_{\text{максимальная}} - T_{\text{комнаты}}) \cdot e^{-(t/\tau)}, \quad (3)$$

$$\text{охлаждение: } T = T_{\text{комнаты}} - (T_{\text{комнаты}} - T_{\text{максимальная}}) \cdot e^{-(t/\tau)}, \quad (4)$$

где $T_{\text{максимальная}}$ и $T_{\text{комнаты}}$ – максимальная температура нагревания и температура комнаты, соответственно. Время тепловой релаксации τ для тонкой 50 %-ной магнитной ШФ-пленки толщиной 24 мкм составляет $0,66 \pm 0,04$ с при освещении мощностью 190 мВт. Для магнитной ПДМС толщиной 110 мкм с такой же мощностью освещения значение τ составляет $1,92 \pm 0,04$ с. τ также может быть теоретически оценена с помощью формулы [9]:

$$\tau = \frac{\rho C b}{h}, \quad (5)$$

где ρ - плотность выборки, C - теплоемкость, b - толщина образца, h - коэффициент тепловой конвекции. Исходя из измеренного значения C следует, что рассчитанные значения τ согласуются с экспериментальными значениями, что указывает на то, что CrO_2 имеет значение в процессе нагрева. Эффективность преобразования фотонной энергии в тепловую энергию превышает 55 % для всех процентных значений нагрузки магнитного ШФ-композиата и 50 %-ной магнитной ПДМС.

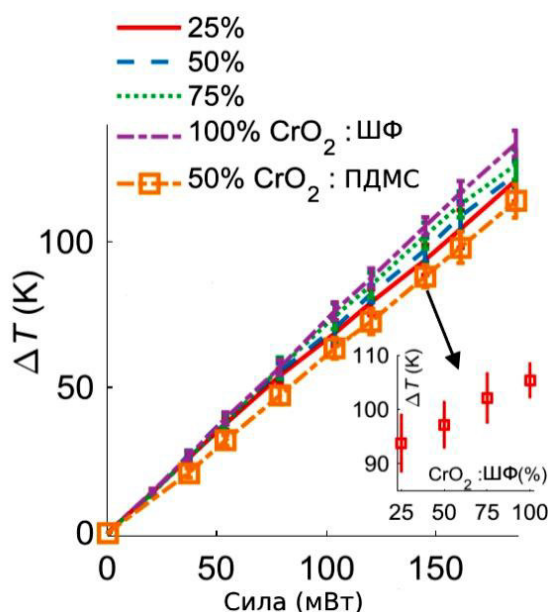


Рис. 2. Среднее стабилизированное повышение температуры магнитных пленок ШФ-пленки (2 мм × 8 мм) с разным процентным содержанием (25, 50, 75 и 100%) и 50 % магнитной ПДМС-полоски при разных мощностях лазера. Вставка: график показывает повышение температуры при различных процентных значениях нагрузки магнитной ШФ-пленки при мощности лазера 145 мВт

Воздействие температуры на вышеприведенные магнитные композиционные материалы не оказывает существенного влияния или вызывает его потерю веса, что подтверждается термогравиметрическим анализом образцов, который показывает температуру начала разрушения: 550 и 631 К для 50 % магнитных ШФ и 50 % магнитных ПДМС, соответственно.

Исследовано влияние процесса предварительной обработки на магнитные свойства порошка CrO_2 . Магнитные петли гистерезиса, измерившиеся для предварительно обработанного порошка CrO_2 при 300 и 350 К, демонстрируют высокие значения насыщенной намагниченности 43,2 и 35 электромагнитных единиц/грамм, соответственно. Полученный необработанный CrO_2 имеет насыщенную намагниченность 80,8 электромагнитных единиц/грамм, это показывает компромисс между устойчивостью, необходимой для обработки материала, и изменением исходных магнитных откликов. Измеренная остаточная намагниченность M_r и коэрцитивность H_c составляют 15 электромагнитных единиц/грамм и 510 Эрстед, что соответствует значениям, указанным в литературе [24, 40]. Температура Кюри T_C определяется как точка, где первая производная dM/dT имеет наибольшую величину [41], и равняется 395 К. Расхождение по табличным значениям объясняется защитным слоем, который увеличивает температуру Кюри по сравнению с чистым немодифицированным CrO_2 [42].

Из описанного ранее вертикального градиента CrO_2 следует неэквивалентное отклонение двух сторон магнитного композита при воздействии тепла, влажности и света. Отклонение материала D определяется как смещение конца материала под воздействием света по сравнению с исходным положением без воздействия света. Знак смещения D отрицательный, когда отклоняется сторона, обращенная к падающему свету, и положительная, когда отклоняется противоположная сторона расширяется.

Значения измеренного отклонения D от времени для разных интенсивностей лазеров, показаны на рис. 3. Когда материал деформируется посредством электромагнита, магнитное поле составляет 30 мТл на конце материала

ла. При более высокой мощности лазера, скорость срабатывания выше и, соответственно, максимальное смещение больше. При высоких мощностях лазера материал не восстанавливается до своего исходного положения после выключения лазера. При повторном нагреве и охлаждении материал всегда возвращается в одно и то же положение (в пределах 100 мкм). Это можно объяснить следующим образом: перед каждым экспериментом материал намагничивается внешним полем ~ 400 мТл, чтобы максимизировать магнитную силу между материалом и электромагнитом. Магнитное поле от электромагнита не превышает коэрцитивность материала. При освещении лазером коэрцитивность уменьшается по мере повышения температуры, уменьшая чистое намагничивание материала, поскольку магнитное поле ослабевает, так как увеличивается расстояние от электромагнита.

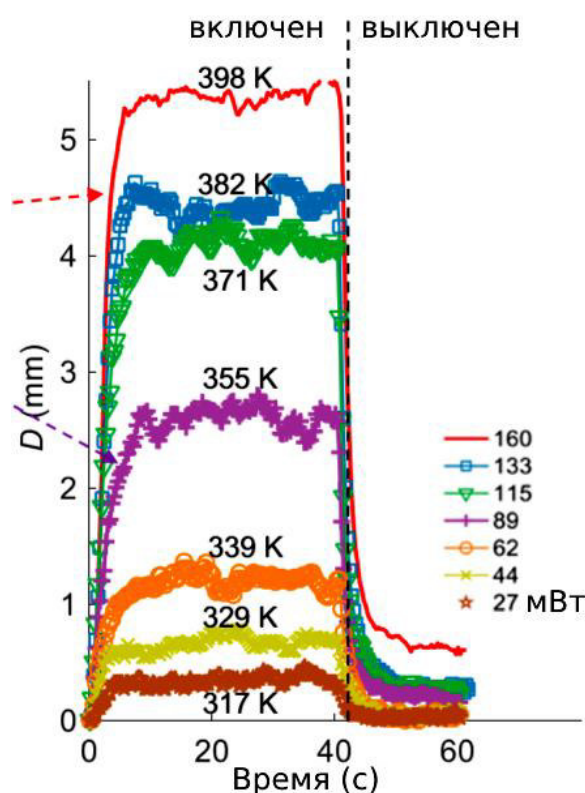


Рис. 3. Отклонение материала в зависимости от времени при различной мощности лазера на стороне с более высокой концентрации CrO_2

Таким образом, полная сила притяжения между материалом и электромагнитом после нагрева принимает исходное значение, что приводит к

меньшему отклонению материала после выключения света. Путем направления света на разные стороны композита могут быть достигнуты значительно разные отклонения для той же мощности падающего света. При освещении стороны с более высокой концентрацией CrO_2 с мощностью 160 мВт, после достижения первоначального отклонения ($D = 4,46$ мм), смещение продолжает увеличиваться до $5,38 \pm 0,11$ мм из-за теплового расширения. Эластомерный композит также оценивался на производительность: 300 раз включили/выключили лазер с периодом 5 с/5 с, тем самым управляя материалом. Производительность не ухудшалась – это означает, что отклонение совершалось в области упругой деформации, а также, что намагниченность полностью восстанавливалась при понижении температуры.

Эти технологии композитного материала и их взаимодействие со светом могут быть использованы для достижения сложного разномасштабного приведения в движение и могут быть применены в реконфигурируемых поверхностях, локомоции (передвижении объектов) или робототехнике. Способность создавать оптико-магнитный эластомерный композит может позволить захватывать и отпускать объекты с помощью света. Устройство показано на рис. 4. Сформированная структура на основе CrO_2 и ПДМС с несколькими «когтями» прикрепляется к наконечнику оптического волокна (которое служит механической опорой). Эта структура может быть использована в качестве небольшого захватного инструмента, в связи с тем, что «когти» испытывают циклическое напряжение и ослабление в ответ на вызванное светом размагничивание и изменяющуюся магнитную силу. Демонстрация этой функциональности была выполнена путем захвата и перемещения объекта (размером $4 \text{ мм} \times 4 \text{ мм} \times 3,5 \text{ мм}$ и массы $m = 2 \text{ мг}$), расположенного вблизи магнита. Свет, используемый для приведения устройства в движение, обеспечивался лазером ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $P_{\text{суммарная}} = 3 \text{ Вт}$, диаметр пучка $w \sim 1 \text{ см}$), который освещал структуру сверху и размагничивал «когти». Когда лазер включен, объект захватывается, поднимается и отходит от своего первоначального местоположения за несколько ($t \sim 6$) секунд. Ожидается, что боль-

шие грузы могут переноситься с использованием разного сочетания материалов и магнитов.

По сравнению с магнитными приводами использование светочувствительных материалов дает преимущество в возможности локализовать управление и избирательно приводить в движение части материала.

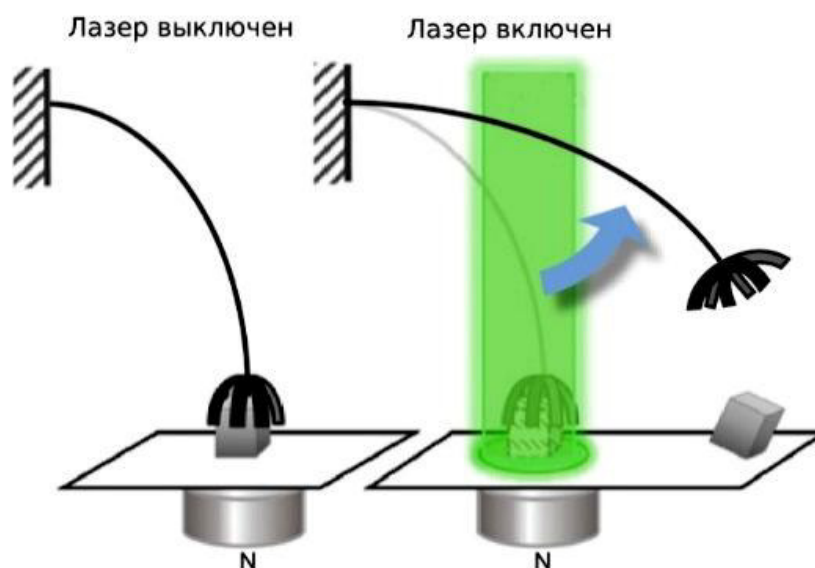


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая работу магнитного композитного захвата

Это можно продемонстрировать, переделав кусок магнитной пленки ПДМС толщиной 130 мкм с 20 % массовой доли SrO_2 в «цветок» с шестью «лепестками» одинаковых размеров (4 мм × 1 мм). Из-за магнитной силы между постоянным магнитом и пленкой, «лепестки» поднимаются к магниту, расположенному выше. Направляя свет на отдельный лепесток, его можно перемещать, не затрагивая другие. Таким образом, шесть лепестков могут быть независимо активированы. Эти композиты могут быть разработаны для перемещения по или против направления падающего света. Они также могут реагировать на солнечный свет. В качестве примера, солнечный свет использовался для управления положением левитирующего постоянного магнита. Магнитный композит расположен над левитирующим магнитом, находящимся между двумя листами пиролитического графита. Солнечный свет изменяет намагниченность и смещает постоянный магнит по вертикали.

Также был продемонстрирован двигатель Кюри, приводимый в действие светом, который состоит из магнитной ПДМС пластины толщиной 1,5 мм в виде кольца, которое может свободно вращаться на игле из нержавеющей стали в присутствии постоянного магнита. Лазерный луч ($\lambda = 532$ нм, $P_{\text{суммарная}} = 1,8$ Вт, диаметр пучка ~ 1 см) фокусируется на кольцо, и ни магнит, ни лазерный луч не перемещаются. Локальное размагничивание в освещенном месте приводит к локальному уменьшению магнитной восприимчивости, а магнитная восприимчивость остальной части кольца остается неизменной. Это приводит к несбалансированному усилию в вертикальном направлении, которое начинает вращение. Двигатель Кюри, может непрерывно вращаться со скоростью 2 об / мин.

Заключение. Представленные здесь концепции представляют собой различные примеры составной платформы, которая объединяет оптико-механические и магнитные функции. Различные формы материалов, производственные подходы и первоначальная демонстрация устройств и исполнительных механизмов обеспечивают основу для дальнейших исследований в этой области. Используя данную технологию, можно сконструировать различные клапаны, переключатели или системы слежения за солнцем, а также многие другие устройства. Альтернативные конструкции устройств, рассмотренных в данной статье, открывают возможности для будущих концепций привода, особенно в сочетании с гибкими электронными или роботизированными платформами и новыми беспроводными интерфейсами.

Список литературы

1. Lv J-A, et al. (2016) Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators. *Nature* 537: 179-184.
2. Gelebart A.H., Mulder D.J., Vantomme G, Schenning A.P.H.J., Broer D.J. (2017) Making waves in a photoactive polymer film. *Nature* 546:632–636.
3. Wani O.M., Zeng H., Priimagi A. (2017) A light-driven artificial flytrap.

Nat Commun 8: 15546.

4. Iamsaard S., et al. (2014) Conversion of light into macroscopic helical motion. Nat Chem 6: 229-235.

5. Van Thourhout D., Roels J. (2010) Optomechanical device actuation through the optical gradient force. Nat Photonics 4: 211-217.

6. Leng J., Zhang D., Liu Y., Yu K., Lan X. (2010) Study on the activation of styrene-based shape memory polymer by medium-infrared laser light. Appl Phys Lett 96: 111905.

7. Yang H., et al. (2017) 3D printed photoresponsive devices based on shape memory composites. Adv Mater 29: 1701627.

8. Mu J., et al. (2015) Origami-inspired active graphene-based paper for programmable instant self-folding walking devices. SciAdv 1: e1500533.

9. Zhang X., et al. (2014) Photoactuators and motors based on carbon nanotubes with selective chirality distributions. Nat Commun 5: 2983.

10. Tai Y., Lubineau G., Yang Z. (2016) Light-activated rapid-response polyvinylidene fluoride-based flexible films. Adv Mater 28: 4665-4670.

11. Wang T., Torres D., Fernández F.E., Wang C., Sepúlveda N. (2017) Maximizing the performance of photothermal actuators by combining smart materials with supplementary advantages. SciAdv 3: e1602697.

12. Wang M., Lin B-P., Yang H. (2016) A plant tendril mimic soft actuator with phototunable bending and chiral twisting motion modes. Nat Commun 7: 13981.

13. Lu X., Guo S., Tong X., Xia H., Zhao Y. (2017) Tunable photocontrolled motions using stored strain energy in malleable azobenzene liquid crystalline polymer actuators. Adv Mater 29: 1606467.

14. Liu Y., Shaw B., Dickey M.D., Genzer J. (2017) Sequential self-folding of polymer sheets. SciAdv 3: e1602417.

15. Gelebart A.H., Mulder D.J., Vantomme G., Schenning A.P.H.J., Broer D.J. (2017) A rewritable, reprogrammable, dual light-responsive polymer actuator. AngewChemInt Ed Engl 56: 13436-13439.

16. Wang L., et al. (2015) A bioinspired swimming and walking hydrogel driven by lightcontrolled local density. *AdvSci (Weinh)* 2: 1500084.
17. Dai B., et al.(2016)Programma bleartificial phototactic microswimmer. *Nat Nanotechnol* 11: 1087-1092.
18. Palagi S., et al. (2016) Structured light enables biomimetic swimming and versatile locomotion of photoresponsive soft microrobots. *Nat Mater* 15: 647-653.
19. Xu X., et al. (2015) Self-sensing, ultralight, and conductive 3D graphene/iron oxide aerogel elastomer deformable in a magnetic field. *ACS Nano* 9: 3969-3977.
20. Fuhrer R., Schumacher C.M., Zeltner M., Stark W.J. (2013) Soft iron/silicon composite tubes for magnetic peristaltic pumping. Frequency-dependent pressure and volume flow. *AdvFunct Mater* 23: 3845-3849.
21. Shpak A.P., Gorbyk P.P. (2009) *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications* (Springer, Heidelberg).
22. Buschow K.H.J., et al. (2001) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Elsevier, Amsterdam).
23. Mizutani Y., Ebisawa M., Otani Y., Umeda N. (2008) Optically three-dimensional control of magnetic levitation using temperature-sensitive ferrite. *Jpn. J. ApplPhys* 47: 3461-3465.
24. Hashimoto E., Uenishi Y., Tanaka H., Watabe A. (1995) Development of a thermally controlled magnetization actuator (TCMA) for a micromachined motor. *Electron CommunJpn* 2: 96-103.
25. Yoshizawa T., Hayashi D., Yamamoto M., Otani Y. (2001) A walking machine driven by a light beam. *Proc SPIE* 4564: 229-237.
26. Buxbaum G., Pfaff G., eds (2010) *Industrial Inorganic Pigments* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany).
27. Chamberland B.L. (1977) The chemical and physical properties of CrO₂ and tetravalent chromium oxide derivatives. *Crit Rev Solid State Mater Sci* 7: 1-31.
28. Rockwood D.N., et al. (2011) *Materials fabrication from Bombyxmori*

silk fibroin. *Nat Protoc* 6: 1612-1631.

29. Amsden J.J., et al. (2010) Rapid nanoimprinting of silk fibroin films for biophotonic applications. *Adv Mater* 22: 1746-1749.

30. Toffanin S., et al. (2012) Low-threshold blue lasing from silk fibroin thin films. *Appl Phys Lett* 101: 91110.

31. Xu L., et al. (2016) High-Q silk fibroin whispering gallery microresonator. *Opt Express* 24: 20825-20830.

32. Tao H., Kaplan D.L., Omenetto F.G. (2012) Silk materials – A road to sustainable high technology. *Adv Mater* 24: 2824-2837.

33. Omenetto F.G., Kaplan D.L. (2008) A new route for silk. *Nat Photonics* 2: 641-643.

34. Vatankhah – Varnosfaderani M., et al. (2017) Mimicking biological stress-strain behaviour with synthetic elastomers. *Nature* 549: 497.–501.

35. Harsányi G. (2000) Polymer films in sensor applications. A review of present uses and future possibilities. *Sens Rev* 20: 98-105.

36. Seethapathy S., Górecki T (2012) Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review. *Anal Chim Acta* 750: 48-62.

37. Bottjer W.G., Ingersoll H.G. (1970) US Patent 3,512,930 (May 19, 1970). [https://www. google.sr/patents/US3512930](https://www.google.sr/patents/US3512930).

38. Bauchau O.A., Craig J.I., eds (2009) *Structural Analysis. With Applications to Aerospace Structures* (Springer, Dordrecht, The Netherlands).

39. Gockenbach M., Schmidtke K. (2009) Newton's law of heating and the heat equation. *Involve* 2: 419-437.

40. Onodera S., Kondo H., Kawana T. (1996) Materials for magnetic-tape media. *MRS Bull* 21: 35-41.

41. Fabian K., Shcherbakov V.P., McEnroe S.A. (2013) Measuring the Curie temperature. *Geochem Geophys Geosyst* 14: 947-961.

42. Coey J.M.D., Berkowitz A.E., Balcells L., Putris F.F., Barry A. (1998) Magnetoresistance of chromium dioxide powder compacts. *Phys Rev Lett* 80: 3815-3818.

Reference

1. Lv J-A., et al. (2016) Photocontrol of fluid slugs in liquid crystal polymer microactuators. *Nature* 537: 179-184.
2. Gelebart A.H., Mulder D.J., Vantomme G., Schenning A.P.H.J., Broer D.J. (2017) Making waves in a photoactive polymer film. *Nature* 546: 632-636.
3. Wani O.M., Zeng H., Priimagi A. (2017) A light-driven artificial flytrap. *Nat Commun* 8: 15546.
4. Iamsaard S., et al. (2014) Conversion of light into macroscopic helical motion. *Nat Chem* 6: 229-235.
5. Van Thourhout D., Roels J. (2010) Optomechanical device actuation through the optical gradient force. *Nat Photonics* 4: 211-217.
6. Leng J., Zhang D., Liu Y., Yu K., Lan X. (2010) Study on the activation of styrene-based shape memory polymer by medium-infrared laser light. *ApplPhys Lett* 96: 111905.
7. Yang H., et al. (2017) 3D printed photoresponsive devices based on shape memory composites. *Adv Mater* 29: 1701627.
8. Mu J., et al. (2015) Origami-inspired active graphene-based paper for programmable instant self-folding walking devices. *SciAdv* 1: e1500533.
9. Zhang X., et al. (2014) Photoactuators and motors based on carbon nanotubes with selective chirality distributions. *Nat Commun* 5: 2983.
10. Tai Y., Lubineau G., Yang Z. (2016) Light-activated rapid-response polyvinylidene fluoride-based flexible films. *Adv Mater* 28: 4665-4670.
11. Wang T., Torres D., Fernández F.E., Wang C., Sepúlveda N. (2017) Maximizing the performance of photothermal actuators by combining smart materials with supplementary advantages. *SciAdv* 3: e1602697.
12. Wang M., Lin B-P., Yang H. (2016) A plant tendril mimic soft actuator with phototunable bending and chiral twisting motion modes. *Nat Commun* 7: 13981.
13. Lu X., Guo S., Tong X., Xia H., Zhao Y. (2017) Tunable photocon-

trolled motions using stored strain energy in malleable azobenzene liquid crystalline polymer actuators. *Adv Mater* 29: 1606467.

14. Liu Y., Shaw B., Dickey M.D., Genzer J. (2017) Sequential self-folding of polymer sheets. *SciAdv* 3: e1602417.

15. Gelebart A.H., Mulder D.J., Vantomme G., Schenning A.P.H.J., Broer D.J. (2017) A rewritable, reprogrammable, dual light-responsive polymer actuator. *AngewChemInt Ed Engl* 56: 13436-13439.

16. Wang L., et al. (2015) A bioinspired swimming and walking hydrogel driven by lightcontrolled local density. *AdvSci (Weinh)* 2: 1500084.

17. Dai B., et al.(2016) Programma bleartificial phototactic microswimmer. *Nat Nanotechnol* 11: 1087-1092.

18. Palagi S., et al. (2016) Structured light enables biomimetic swimming and versatile locomotion of photoresponsive soft microrobots. *Nat Mater* 15: 647-653.

19. Xu X., et al. (2015) Self-sensing, ultralight, and conductive 3D graphene/iron oxide aerogel elastomer deformable in a magnetic field. *ACS Nano* 9: 3969-3977.

20. Fuhrer R., Schumacher C.M., Zeltner M., Stark W.J. (2013) Soft iron/silicon composite tubes for magnetic peristaltic pumping. Frequency-dependent pressure and volume flow. *AdvFunct Mater* 23: 3845-3849.

21. Shpak A.P., Gorbyk P.P. (2009) *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications* (Springer, Heidelberg).

22. Buschow K.H.J., et al. (2001) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Elsevier, Amsterdam).

23. Mizutani Y., Ebisawa M., Otani Y., Umeda N. (2008) Optically three-dimensional control of magnetic levitation using temperature-sensitive ferrite. *Jpn J Appl Phys* 47: 3461-3465.

24. Hashimoto E., Uenishi Y., Tanaka H., Watabe A. (1995) Development of a thermally controlled magnetization actuator (TCMA) for a micromachined motor. *Electron CommunJpn* 2: 96-103.

25. Yoshizawa T., Hayashi D., Yamamoto M., Otani Y. (2001) A walking machine driven by a light beam. *Proc SPIE* 4564: 229-237.
26. Buxbaum G., Pfaff G., eds (2010) *Industrial Inorganic Pigments* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany).
27. Chamberland B.L. (1977) The chemical and physical properties of CrO₂ and tetravalent chromium oxide derivatives. *Crit Rev Solid State Mater Sci* 7: 1-31.
28. Rockwood D.N., et al. (2011) Materials fabrication from Bombyxmori silk fibroin. *Nat Protoc* 6: 1612-1631.
29. Amsden J.J., et al. (2010) Rapid nanoimprinting of silk fibroin films for biophotonic applications. *Adv Mater* 22: 1746-1749.
30. Toffanin S., et al. (2012) Low-threshold blue lasing from silk fibroin thin films. *Appl Phys Lett* 101: 91110.
31. Xu L., et al. (2016) High-Q silk fibroin whispering gallery microresonator. *Opt Express* 24: 20825-20830.
32. Tao H., Kaplan D.L., Omenetto F.G. (2012) Silk materials – A road to sustainable high technology. *Adv Mater* 24: 2824-2837.
33. Omenetto F.G., Kaplan D.L. (2008) A new route for silk. *Nat Photonics* 2: 641-643.
34. Vatankhah – Varnosfaderani M., et al. (2017) Mimicking biological stress-strain behaviour with synthetic elastomers. *Nature* 549: 497-501.
35. Harsányi G. (2000) Polymer films in sensor applications. A review of present uses and future possibilities. *Sens Rev* 20: 98-105.
36. Seethapathy S., Górecki T. (2012) Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review. *Anal Chim Acta* 750: 48-62.
37. Bottjer W.G., Ingersoll H.G. (1970) US Patent 3,512,930 (May 19, 1970). [https://www. google.sr/patents/US3512930](https://www.google.sr/patents/US3512930).
38. Bauchau O.A., Craig J.I., eds (2009) *Structural Analysis. With Applications to Aerospace Structures* (Springer, Dordrecht, The Netherlands).
39. Gockenbach M., Schmidtke K. (2009) Newton's law of heating and the heat equation. *Involve* 2: 419-437.

40. Onodera S., Kondo H., Kawana T. (1996) Materials for magnetic-tape media. MRS Bull 21: 35-41.

41. Fabian K., Shcherbakov V.P., McEnroe S.A. (2013) Measuring the Curie temperature. Geochem GeophysGeosyst 14: 947-961.

42. Coey J.M.D., Berkowitz A.E., Balcells L., Putris F.F., Barry A. (1998) Magnetoresistance of chromium dioxide powder compacts. Phys Rev Lett 80: 3815-3818.

Отченашенко Александр Иванович – студент кафедры системного анализа и управления в медицинских системах Воронежского государственного технического университета
Корнеева Валерия Владиславовна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

УДК 624.074.42 (53, 54)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
БАЗАЛЬТОВЫХ МОНОВОЛОКОН И ИХ РЕАЛИЗАЦИЙ В ЖГУТАХ**

М.А. Орлов, А.Н. Калинин, А.В. Кирейнов, А.В. Шлыкова*

*Межотраслевой инжиниринговый центр «Композиты России»
при Московском Государственном техническом университете
им. Н. Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская, 5*

**Адрес для переписки: Орлов Максим Андреевич, E-mail: maksim.orlov@emtc.ru*

В настоящей статье представлены практические варианты реализации профиля периодических исследований (контрольного производственного тестирования) основных технологических и эксплуатационных характеристик базальтового волокна и жгутов, определяемых уникальным химическим составом и технологическими свойствами используемого природного базальтового сырья: качества поверхности волокна, прочностных характеристик моноволокна и жгутов, их упругих характеристик.

Ключевые слова: базальтовое моноволокно, жгут, прочностные характеристики, упругость, химический состав базальтового сырья

**STUDY OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF BASALT
MONOFILAMENTS AND THEIR IMPLEMENTATION IN BUNDLES**

M.A. Orlov, A.N. Kalinnikov, A.V. Kireinov, A.V. Shlykova*

*«Composites of Russia» Technological Center,
Bauman Moscow State Technical University, Russian Federation,
105005, Moscow, 2-nd Baumaskaya st., 5*

**Corresponding author: Maksim A. Orlov, E-mail: maksim.orlov@emtc.ru*

This article presents practicable options for implementing the profile of periodic studies (controlled production testing) of the primary technological and operational characteristics of basalt fiber and bundles, determined by the unique chemical composition and technological properties of natural basalt raw material in use: fiber surface quality, strength characteristics of monofilament and bundles, as well as their elastic characteristics.

Keywords: basalt monofilament, bundle, strength characteristics, elasticity, chemical composition of basalt raw material

Введение. Среди современных конструкционных материалов использование базальтовых композитов сформировало одно из перспективных технологических направлений. Базальтовые волокна отличаются повышенными эксплуатационными характеристиками в широкодиапазонных термоциклических условиях, сопровождаемых интенсивными динамическими нагрузками, что допускает использование базальтового волокна в составе силовых элементов современных реактивных двигателей и аэрокосмических летательных аппаратов, в судостроении и строительстве. К важным преимуществам базальтового волокна также относится чрезвычайно низкая гигроскопичность, виброустойчивость, устойчивость к воздействию агрессивных сред, технологичность производства и сравнительно низкая себестоимость [1-10].

Следует отметить, что производство базальтовых волокон основано на использовании расплавов природного сырья, поступающего из различных месторождений, и, вследствие этого, значительно отличающегося по химическому составу и, следовательно, по технологическим и эксплуатационным характеристикам. В таблице представлен химический состав базальтов различных месторождений [6].

Учитывая особенности сырьевой базы, следует отметить важность периодических исследований (контрольного тестирования) основных технологических и эксплуатационных характеристик волокна, производимого из природного базальтового сырья (того или иного месторождения, поставочной партии).

Химический состав базальтов различных месторождений

Оксид	Базальт Берестовецкого месторождения (Украина)	Базальт Новотуринского участка (Средний Урал)	Диабаз Пехтышского участка (Средний Урал)	Базальт месторождения «Мяндуха» (Архангельская обл.)	Базальты Украины
SiO ₂	49,5	47,09-47,59	48,38	51,18	35,9-59,8
TiO ₂	2,7	1,08-1,23	0,95	Н/д	0,3-5,3
Al ₂ O ₃	14,49	14,48-14,96	15,45	12,35	11,0-19,3
Fe ₂ O ₃	7,58	6,26-6,84	5,9	3,34	0,9-9,4
FeO	7,51	5,17-6,18	5,89	9,77	0,7-12,9
CaO	8,26	9,26-11,32	10,49	9,83	1,4-14,5
MgO	5,27	6,47-7,09	3,72	7,83	1,5-15,5
MnO	0,2	0,20-0,23	0,18	0,19	Н/д
Na ₂ O	2,56	2,21-2,42	4,5	1,36	1,2-5,1
K ₂ O	0,6	1,23-2,11	1,02	0,36	0,1-3,3
P ₂ O ₅	0,44	0,20-0,27	0,27	Н/д	Н/д
SO ₃	0,05	0,01-0,27	0,02	0,84	Н/д

Предметом исследования настоящей статьи является практическая отработка методики тестирования базовых свойств базальтовых моноволокон и жгутов, в значительной мере определяющих эксплуатационные характеристики производных композитных изделий.

К основным проводимым в настоящей работе исследованиям относятся:

а) Исследование качества поверхности волокна, распределение производимых волокон по толщине, распределение диаметра волокна по его длине в жгутах различной линейной плотности;

б) Исследование прочностных характеристик моноволокна и жгутов;

с) Исследование упругих характеристик моноволокна и жгутов.

Материалы и методы

Объектами испытаний являются образцы базальтовых моноволокон (монофиламентов) и жгутов. Образцы отбирались из жгутов линейной плотности 1200, 1600, 1800, 2000, 2400 г/км, с базой 100, 200, 300 мм, и шагом отбора проб 1 м.

Определение диаметра и исследование поверхности базальтовых моноволокон (монофиламентов)

В качестве основного оборудования используется сканирующий электронный микроскоп Phenom Pro X, линейка измерительная ГОСТ 427-75.

Отобранная проба базальтовых волокон с помощью проводящей клеящей ленты крепится к столику для образцов. Столик для образцов закрепляется в держателе микроскопа, который затем помещается в микроскоп.

Обработка результатов испытания производится с помощью программы Fiber Metric, входящей в программное обеспечение микроскопа. Количество измерений должно составлять не менее 13 для каждой пробы.

Определение линейной плотности жгутов базальтовых волокон

В качестве основного оборудования используются аналитические весы ГОСТ 24104-88 с погрешностью не более $\pm 1\%$ измеряемой величины. Линейка измерительная металлическая ГОСТ 427-75.

Образцы жгутов базальтовых волокон отбираются через каждый метр длины. Для удобства проведения измерений, отобранные жгуты скручивают. Отобранные для испытания пробы не должны иметь повреждений.

Линейную плотность (T) пробы вычислять по формуле:

$$T = \frac{1000m_i}{L_i}, \quad (1)$$

где m_i – масса пробы, г; L_i – длина пробы, м.

Испытание на растяжение жгутов базальтовых волокон

Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 6943.10-2015 «Материалы текстильные стеклянные. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве».

Сущность метода заключается в определении разрывной нагрузки, модуля упругости и удлинения при разрыве путем растяжения образца с помощью испытательной машины до тех пор, пока не произойдет его разрушение. Во время проведения испытания записывают диаграмму «нагрузка-деформация».

В качестве испытательного оборудования использовалась испытательная машина по ГОСТ 28840, обеспечивающая линейное перемещение активного захвата (траверсы) с заданной постоянной скоростью, и измерение нагрузки с погрешностью не более $\pm 1\%$ измеряемой величины. Испытательная машина должна быть оборудована клиновидными пневматическими зажимами, обеспечивающими надежное закрепление образца и его соосность с осью симметрии испытательной машины.

Схема образца представлена на рис. 1.

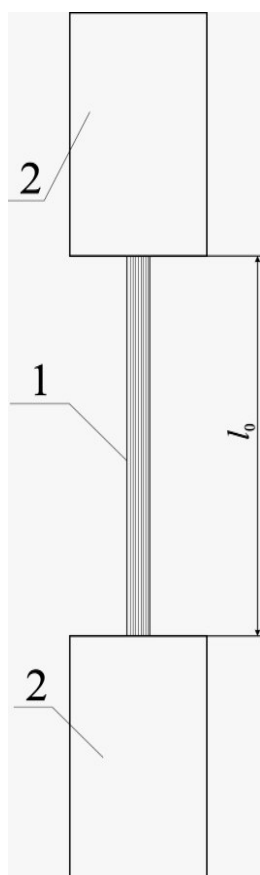


Рис. 1. Схема образца:

1 – жгут базальтовых волокон, 2 – захватные части образца. l_0 – база образца

Образец для испытаний при визуальном осмотре не должен иметь повреждений, узлов, разнотянутости монофиламентов и распушенности.

Изготовленные образцы маркируют в захватной части. Маркировка должна позволять точно идентифицировать образцы, не должна повреждаться при испытании, а влиять на выполнение и результат испытаний.

Условия и порядок проведения нагрузочных испытаний

Шкала нагрузки на образец выбирается таким образом, чтобы измеряемая величина составляла от 20% до 80 % максимального значения шкалы.

Испытания с управлением по деформации проводятся со скоростью деформирования 50 мм/мин.

Далее на испытательную машину устанавливаются клиновидные зажимы при контроле надежности и соосности их размещения. Далее в зажимы устанавливается образец, располагаемый соосно оси приложения нагрузки без перекосов и значительного (более 1 % от разрушающей нагрузки) преднагружения при захвате образца зажимами. Затем на испытательной машине включается режим испытания и регистрируется приложенная сила и удлинение, а также момент разрыва. Испытание завершается при полном разрушении образца.

Подготовка образцов базальтовых волокон для проведения испытаний

Для изготовления экспериментальных образцов базальтовых моноволокон использовались пробы, отобранные через каждый 1 метр жгута. Далее изготавливались заготовки для рамок из плотной бумаги (рис. 2 а). Заготовка представляет собой лист с прямоугольными прорезями. С каждого метра жгута изготавливалось по 10 образцов для механических испытаний. Из одного жгута изготавливались 80 образцов.

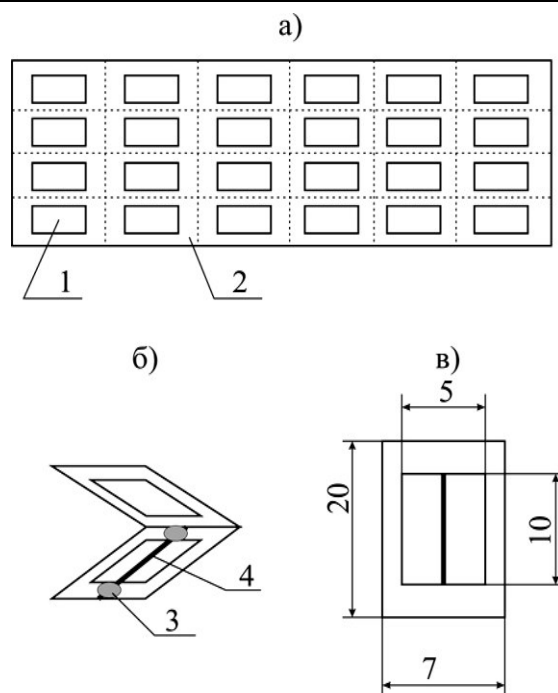


Рис. 2. Рамки для механических испытаний элементарных волокон

При изготовлении образцов жгутов для механических испытаний использовали ровинг с линейной плотностью 1200, 1600, 1800, 2000 и 2400 г/км. Перед забором проб предварительно сматывались наружные витки бобины. Далее нарезались отрезки базальтового жгута каждой линейной плотности и проклеивались с двух сторон базальтовой тканью, пропитанной эпоксидной смолой. Заклейка осуществлялась таким образом, чтобы захватная часть образца имела размеры не менее 20×20 мм, базовая часть составляла 100, 200 или 300 мм. После заклейки захватных частей проводилась термообработка образцов при температуре 80°C в течение 2 ч.

Результаты испытаний

На рис. 3 показаны микрофотографии поверхности базальтовых моноволокон. На фото заметно, что поверхность моноволокон гладкая, без каких-либо существенных поверхностных дефектов. Диаметр моноволокна по его длине практически не изменяется. Поверхность волокон, отобранных из жгутов с разной линейной плотностью, не отличается друг от друга. Также на поверхности отмечены следы замасливателя в виде неравномерно расположенных областей.

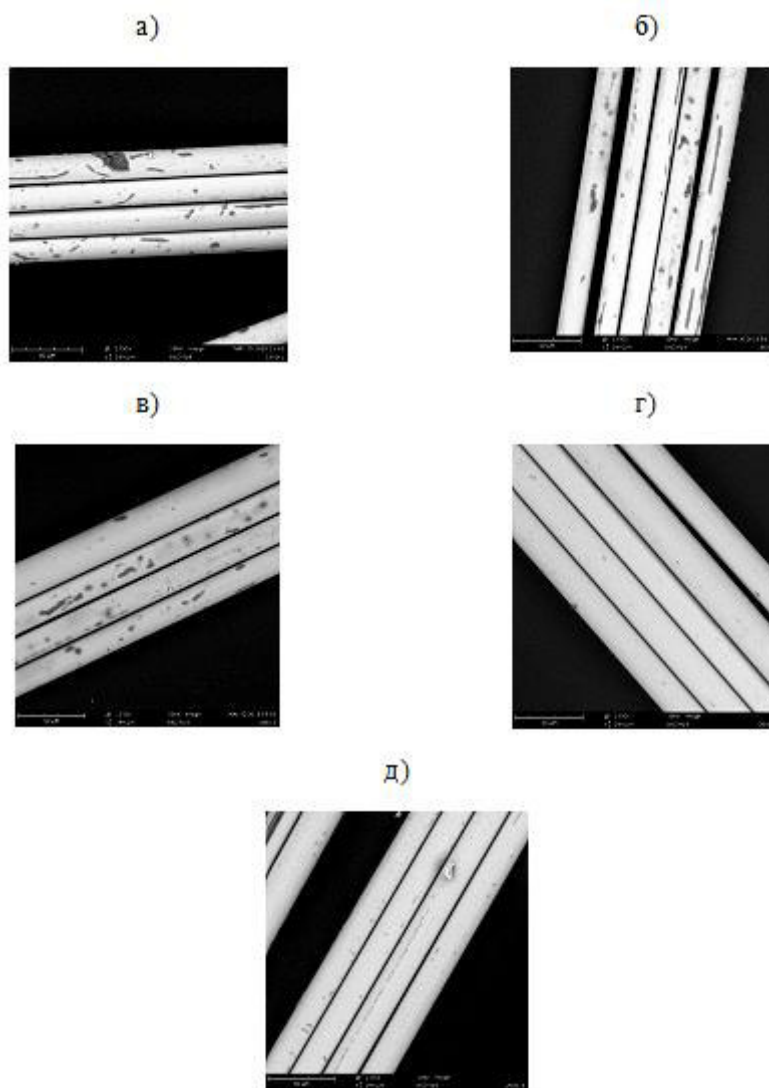


Рис. 3. Микрофотографии базальтовых монофиламентов:
линейная плотность жгута:
а – 1200 г/км; б – 1600 г/км; в – 1800 г/км; г – 2000 г/км; д – 2400 г/км

С использованием микрофотографий были выполнены измерения диаметров моноволокон (рис. 4). Диаметр моноволокон мало изменяется по длине жгута и составляет величину около 20 мкм. Диапазон измеренных диаметров не превышает статистического разброса данных для всех исследованных линейных плотностей жгутов. Распределение диаметров наглядно представлено на рис. 5. Диапазон распределения составляет для всех образцов величину около 9 мкм. Однако, следует отметить, что в незначительном (менее 5 %) количестве присутствуют волокна с диаметром 14-16 мкм и 27-29 мкм.

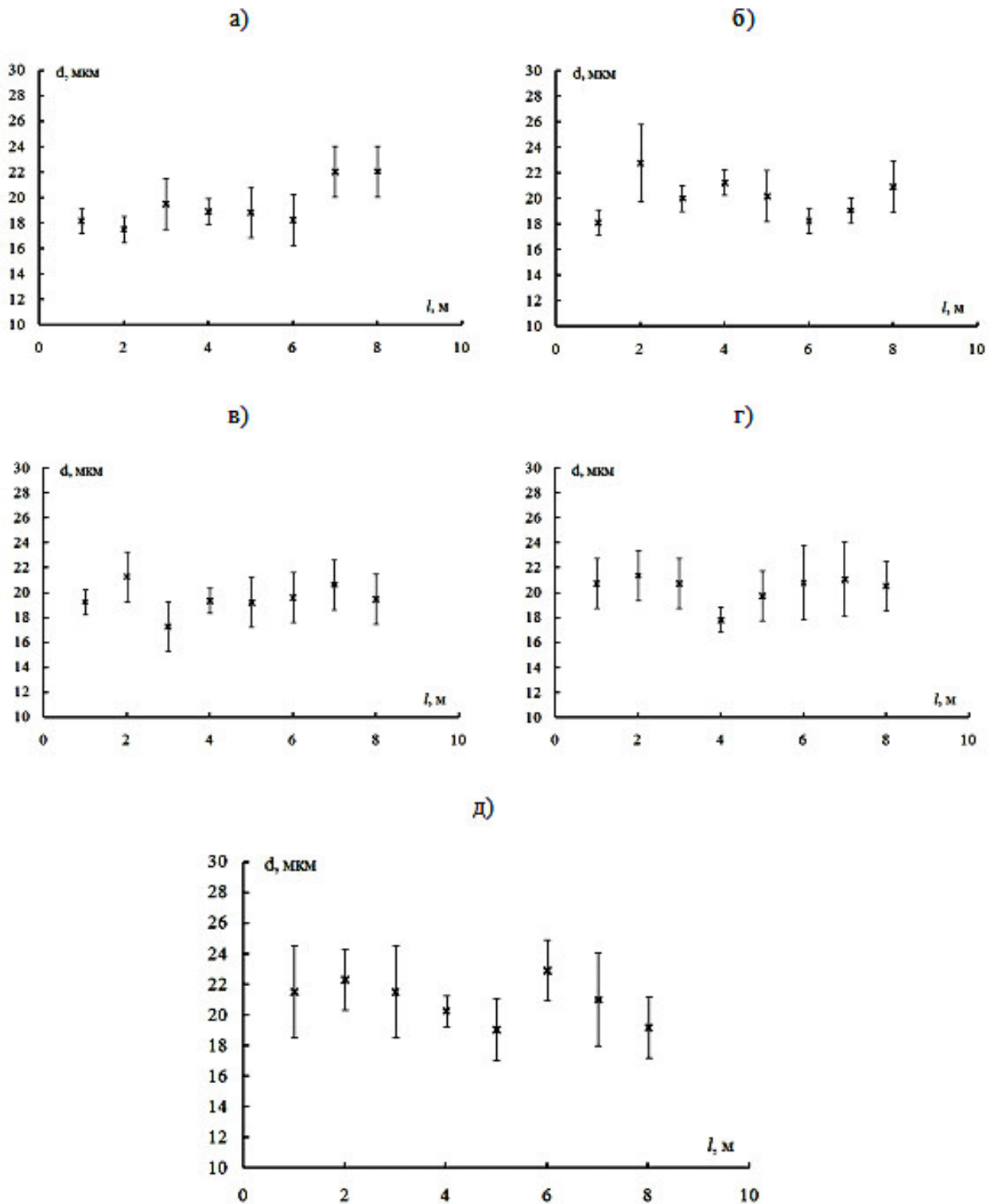


Рис. 4. Зависимость диаметра базальтового монофиламента от места забора проб в жгутах различной линейной плотности:

линейная плотность жгута:

а – 1200 г/км; б – 1600 г/км; в – 1800 г/км; г – 2000 г/км; д – 2400 г/км.

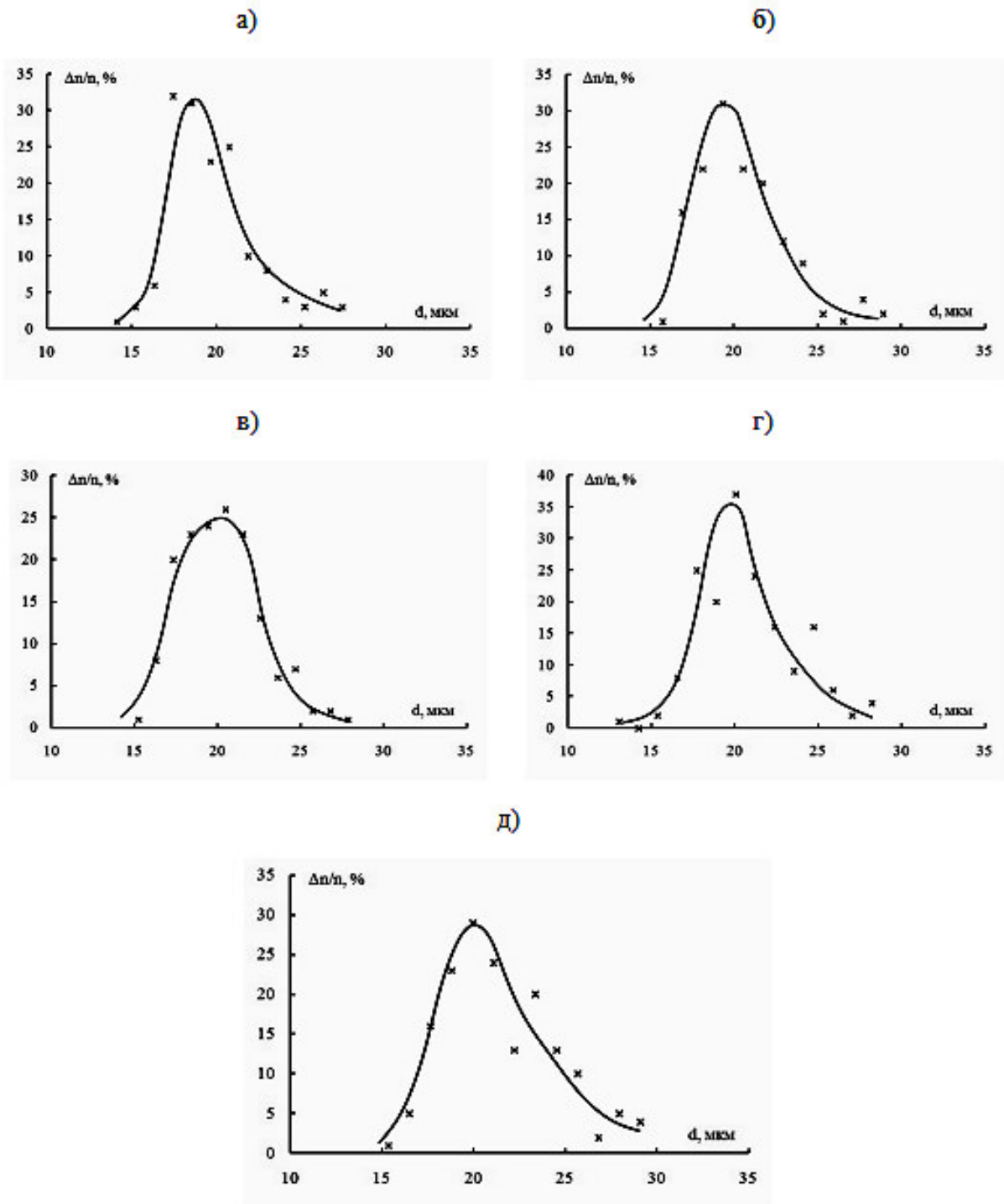


Рис. 5. Распределения диаметров базальтовых моноволокон в жгутах различной линейной плотности:
линейная плотность жгута:
а – 1200 г/км; б – 1600 г/км; в – 1800 г/км; г – 2000 г/км; д – 2400 г/км

Таким образом, при вытяжке моноволокон достигнуты нормы технических требований, в которых диаметр моноволокна допускается от 17 до 24 мкм.

На рис. 6 показано, как изменяется прочность базальтового моноволокна по длине жгута. Отмечается, что прочность моноволокон по длине жгута изменяется незначительно. Значение прочности при этом составляет около 3000 МПа, отклонение от среднего значения находится в пределах погрешности. Такая независимость прочности монофиламента характерна для всех исследованных жгутов базальтовых волокон.

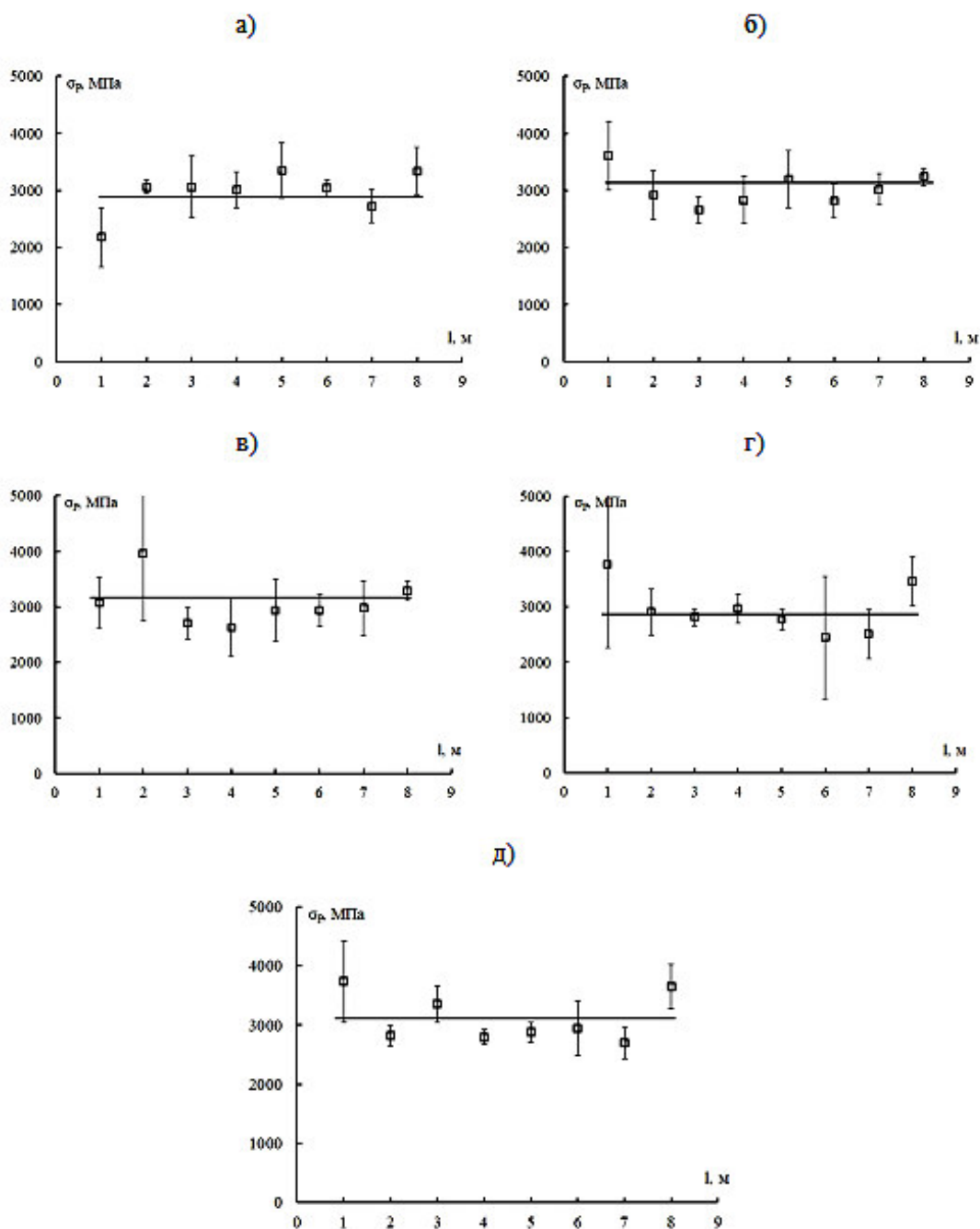


Рис. 6. Зависимость прочности базальтового монофиламента от места забора проб в жгутах различной линейной плотности:
линейная плотность жгута:
а – 1200 г/км; б – 1600 г/км; в – 1800 г/км; г – 2000 г/км; д – 2400 г/км

На рис. 7 представлены зависимости прочности монофиламентов от количества усредненных значений. При усреднении свыше 30 значений вычисленная величина прочности моноволокна мало меняется, т. е. можно говорить об устоявшемся значении прочности. При меньшем количестве усреднений прочность монофиламента может отличаться до 40 %.

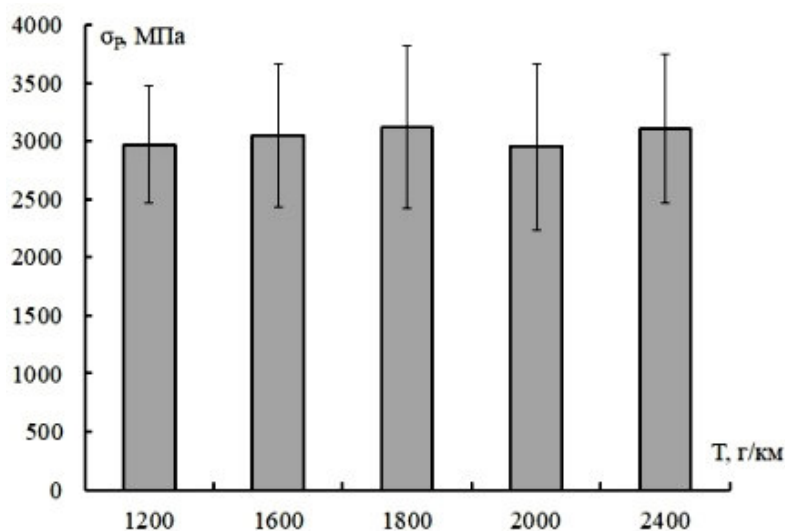


Рис. 7. Прочность базальтового моноволокна, отобранного из жгутов с разной линейной плотностью

Прочности моноволокон, усредненные по 80 значениям, в зависимости от линейной плотности жгута представлены на рис. 7. Значения σ_p моноволокон мало зависит от типа жгута и в среднем составляет около 3000 МПа.

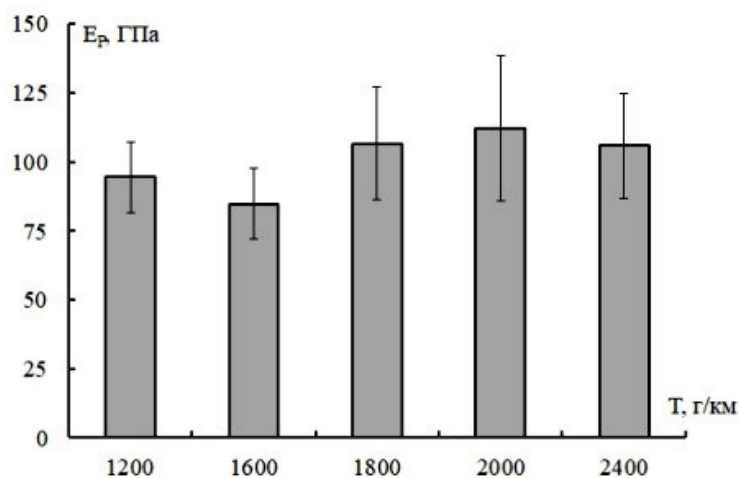


Рис. 8. Модуль упругости базальтового моноволокна, отобранного из жгутов с разной линейной плотностью

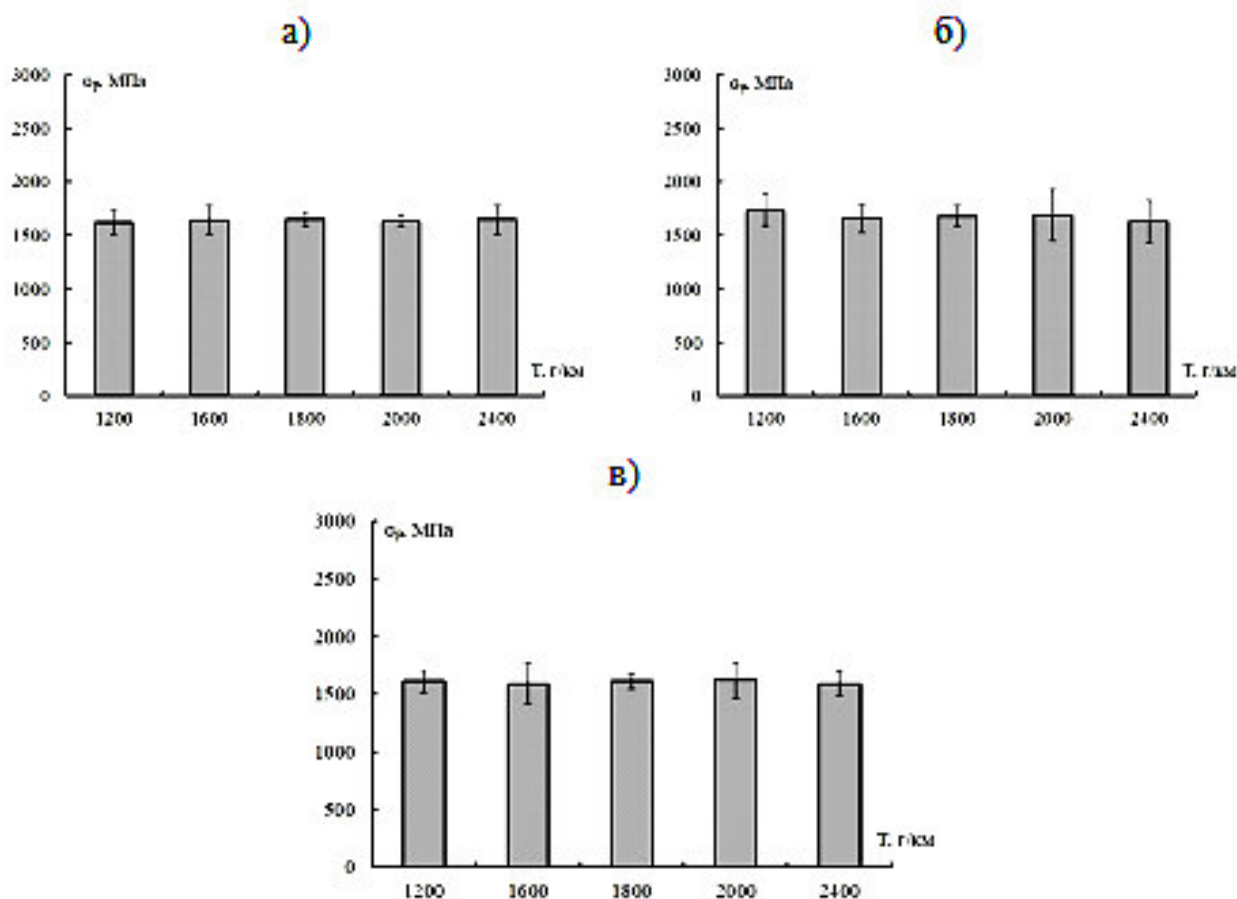


Рис. 9. Зависимость прочности жгутов от линейной плотности: длина рабочей части образца: а – 100 мм; б – 200 мм; в – 300 мм

Изменение модуля упругости моноволокон по длине жгута показано на рис. 10. Также, как и прочность при растяжении, модуль упругости практически неизменен относительно места забора пробы и линейной плотности жгута. Средний модуль упругости моноволокон составляет около 100 ГПа.

На рис. 8 показано, как изменяется линейная плотность жгутов базальтовых волокон в зависимости от их длины. Отмечается, что линейная плотность жгута практически не зависит от места отбора пробы. Этот факт свидетельствует о равномерной вытяжке жгутов и подтверждает неизменность диаметров монофиламентов от длины.

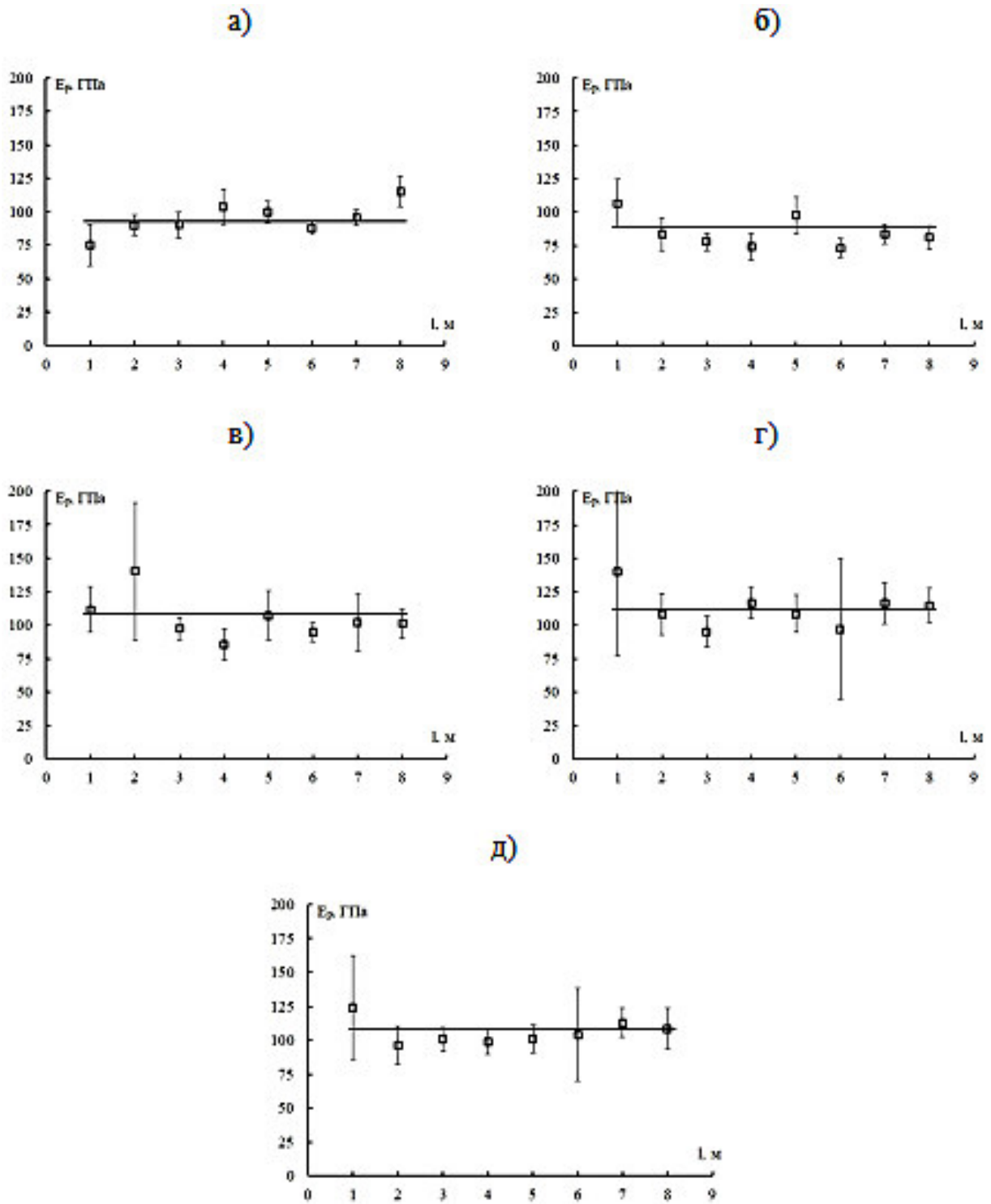


Рис. 10. Зависимость модуля упругости моноволокна от места забор проб в жгутах различной линейной плотности:
линейная плотность жгута:
а – 1200 г/км; б – 1600 г/км; в – 1800 г/км; г – 2000 г/км; д – 2400 г/км

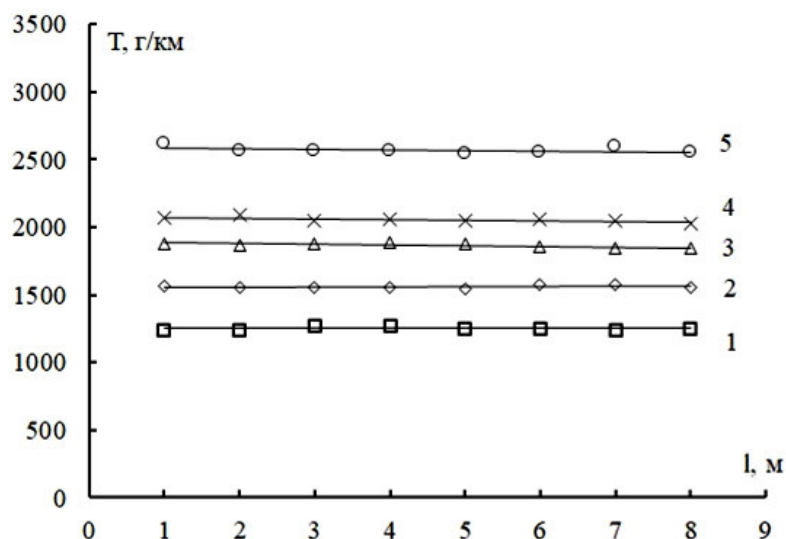


Рис. 11. Изменения линейной плотности жгутов базальтовых волокон от места замера (по длине):
1 – 1200 г/км, 2 – 1600 г/км, 3 – 1800 г/км, 4 – 2000 г/км, 5 – 2400 г/км

Усредненные значения прочности жгутов разной линейной плотности показаны на рис. 9. Прочность при растяжении жгутов мало меняется с увеличением их линейной плотности (рис. 11). Также следует отметить независимость прочности при растяжении от базы испытанных образцов. Средняя прочность жгутов базальтовых волокон составляет около 1600 МПа или 600 мН/Т. В соответствии с техническими требованиями, измеренная прочность при растяжении составляет 600 мН/Т. По сравнению с прочностью моноволокон прочность жгутов меньше на 1400-1500 МПа. Такая разница в прочностях говорит о разнорастянутости элементарных волокон.

Также, как и прочность при растяжении, предельное удлинение (рис. 9) и модуль упругости (рис. 12) жгутов базальтовых волокон с изменением линейной плотности практически остаются неизменными. Значения предельного удлинения лежат в пределах 2-3 %, модуль упругости составляет около 70 ГПа. При увеличении базовой длины испытанных образцов значение величины модуля упругости жгутов несколько увеличивается. Разница между модулем упругости, полученным на базе 100 мм и 300 мм, составляет около 5 ГПа. Следует отметить, что разница между модулем упругости моноволокна и жгута базальтовых волокон составляет около 30 ГПа. Такая разница связана с разнорастянутостью моноволокон.

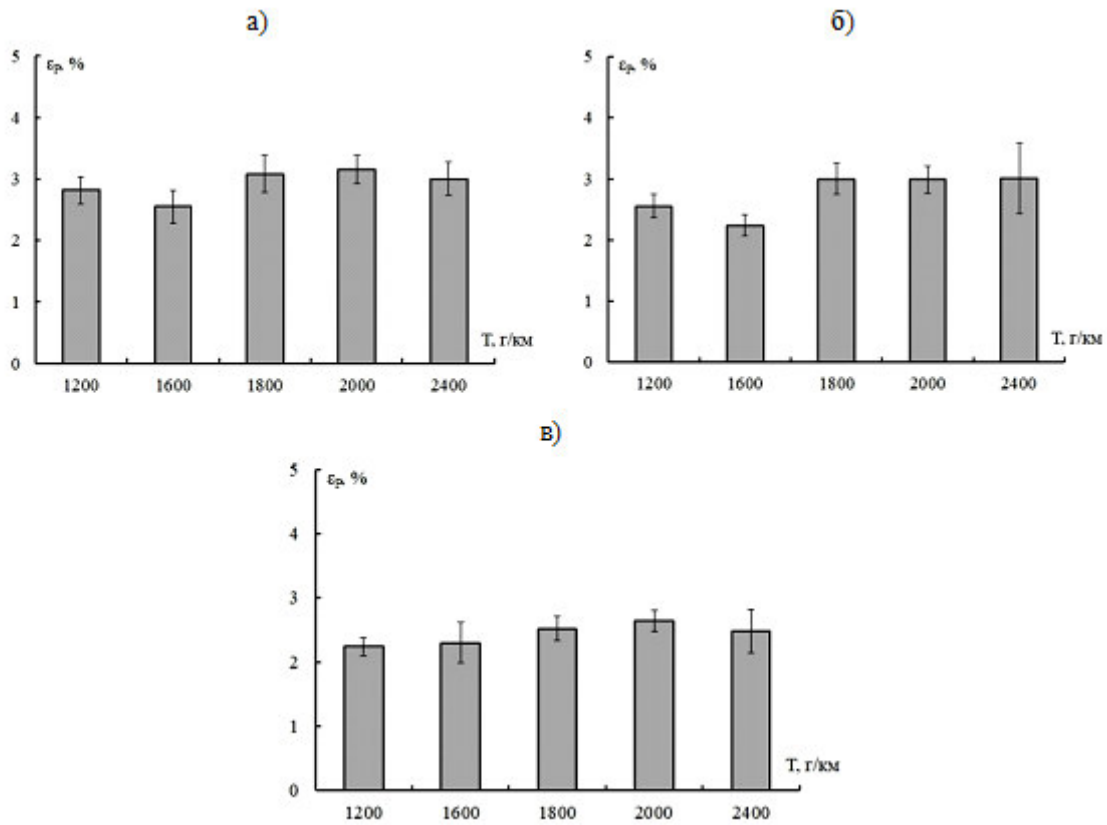


Рис. 12. Зависимость удлинения при разрушении жгутов базальтовых волокон, от линейной плотности: длина рабочей части образца: а – 100 мм; б – 200 мм; в – 300 мм

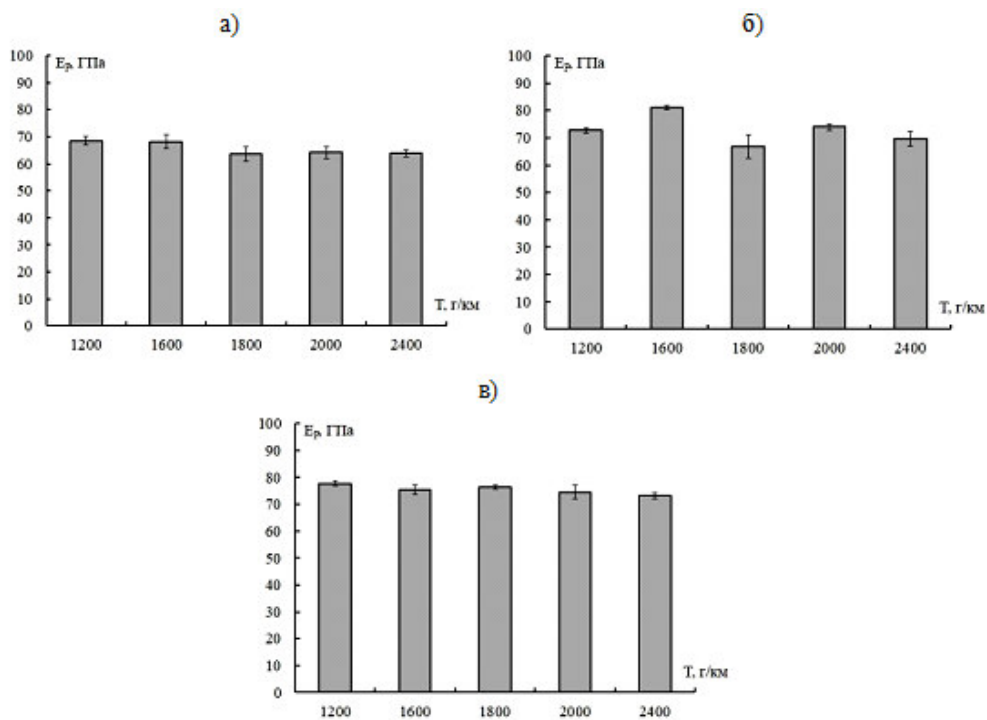


Рис. 13. Зависимость модуля упругости жгутов базальтовых волокон, от линейной плотности: длина рабочей части образца: а – 100 мм; б – 200 мм; в – 300 мм

Заключение. В настоящей работе был сформирован и практически отработан базовый профиль исследований базальтовых моноволокон и жгутов на предмет соответствия исходного природного базальтового сырья и технологии производства техническим требованиям к производимой продукции.

Представленный перечень исследований может составлять основу контрольного технологического тестирования, и включать в себя практически отработанные в данной работе исследования следующих характеристик:

1. Зависимости диаметра базальтового монофиламента от места забора проб в жгутах различной линейной плотности;
2. Распределения диаметров базальтовых моноволокон в жгутах различной линейной плотности;
3. Зависимости прочности базальтового монофиламента от места забора проб в жгутах различной линейной плотности;
4. Зависимости модуля упругости моноволокна от места забора проб в жгутах различной линейной плотности;
5. Зависимости прочности жгутов от линейной плотности;
6. Зависимости удлинения при разрушении жгутов базальтовых волокон, от линейной плотности;
7. Изменения линейной плотности жгутов базальтовых волокон от места замера (по длине);
8. Зависимости модуля упругости жгутов базальтовых волокон, от линейной плотности.

Работы, представленные в настоящей статье, выполнены в соответствии с Договором № 03.G25.31.0264 от 28.04.2017 г.

Список литературы

1. Композиционные материалы на основе базальтовых волокон: Сборник научных трудов. Киев: ИПМ, 1989. 164 с.
2. Базальтоволокнистые материалы. Сборник статей. / Под ред. В.И.

Костикова, Л.Н. Смирнова. М.: Информконверсия, 2001. 307 с.

3. Смирнов Л.Н., Кошелев В.Ю. Механика формования базальтовых непрерывных волокон при фильерном способе их получения // Базальтоволокнистые материалы: Сборник статей исполнителей «Комплексной программы по применению новых базальтоволокнистых материалов и изделий в городском хозяйстве Москвы в 1998-2000 гг. и до 2005 г.». М.: Информконверсия, 2001. С. 5-34.

4. Промышленные полимерные композиционные материалы. Пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1980. 472 с.

5. Гурьев В.В, Непрошин Е.И. Особенности технологии производства теплоизоляционных изделий из базальтовых волокон и их физико-механические свойства // Базальтоволокнистые материалы: Сборник статей исполнителей «Комплексной программы по применению новых базальтоволокнистых материалов и изделий в городском хозяйстве Москвы в 1998-2000 гг. и до 2005 г.». М.: Информконверсия, 2001. С. 129-156.

6. Громков Б.К., Смирнов Л.Н., Трофимов А.Н. Горные породы для производства базальтовых волокон // Базальтоволокнистые материалы: сборник статей исполнителей «Комплексной программы по применению новых базальтоволокнистых материалов и изделий в городском хозяйстве Москвы в 1998-2000 гг. и до 2005 г.». М.: Информконверсия, 2001. С. 54-64.

7. Тутаков О.В., Божко В.И. Температуроустойчивые ткани из базальтовых волокон // Текстильная промышленность. 1982. №1. 42 с.

8. Базальтопластики для работ при повышенных температурах. И.Ф. Давыдова, Н.С. Кавун, Е.П. Швецов. ВИАМ/2012-205979.

9. Влагоперенос в базальтопластике на основе модифицированного силикатными наночастицами эпоксиангидридного связующего. Д.Е. Зимин, Н.Н. Ходакова, Т.К. Углова, В.В. Самойленко, А.Н. Блазнов. Ползуновский вестник № 3 2015. УДК 678.6.

10. Полимерные композиционные материалы на основе базальта И.Г. Матвеев, М.П. Лебедев. Институт физико-технических проблем Севера

им. В.П. Ларионова СО РАН, Якутск. Журнал «Химическая технология» №6 за 2017.

References

1. Composite materials based on basalt fibers: Collection of research papers. Kiev: IPM, 1989. 164 p.
2. Basalt fiber materials. Collection of articles / V.I. Kostikov, L.N. Smirnov (Eds.) M.: Informconversiya, 2001. 307 p.
3. Smirnov L.N., Koshelev V.Yu. Mechanics of forming basalt continuous fibers under spun-bonded mode of their production // Basalt fiber materials: Collection of executors' articles under the «Integrated program for the application of new basalt fiber materials and products in the municipal economy of Moscow, in 1998-2000 and until 2005». M.: Informconversiya, 2001. P. 5-34.
4. Industrial polymer composite materials. Transl. from English / P.G. Babevsky, Ed. M.: Chemistry, 1980. 472 p.
5. Guryev V.V., Neproshin E.I. Features of production technology of heat-insulating products from basalt fibers and their physico-mechanical properties // Basalt fiber materials: Collection of executors' articles under the «Integrated program for the application of new basalt fiber materials and products in the municipal economy of Moscow, in 1998-2000 and until 2005». M.: Informconversiya, 2001. P. 129-156.
6. Gromkov B.K., Smirnov L.N., Trofimov A.N. Rocks for the basalt fibers production // Basalt fiber materials: Collection of executors' articles under the «Integrated program for the application of new basalt fiber materials and products in the municipal economy of Moscow, in 1998-2000 and until 2005». M.: Informconversiya, 2001. P. 54-64.
7. Tutakov O.V., Bozhko V.I. Temperature-resistant fabrics from basalt fibers // Textile industry. 1982. №1. P. 42.
8. Basalt plastics for operations at elevated temperatures. I.F. Davydova,

N.S. Kavun, E.P. Shvetsov. VIAM/2012-205979.

9. Moisture transfer in basalt plastics based on epoxy-anhydride binder modified with silicate nanoparticles. D.E. Zimin, N.N. Khodakova, T.K. Uglova, V.V. Samoilenko, A.N. Blaznov. Polzunovsky Vestnik № 3 2015. UDC 678.6.

10. Polymer composite materials based on basalt. I.G. Matveev, M.P. Lebedev. V.P. Larionov Institute of physical and technical problems of the North. SBRAS, Yakutsk. «Chemical technology» Journal №6 2017.

Орлов Максим Андреевич – руководитель лаборатории Межотраслевого инжинирингового центра «Композиты России» при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана

Калинников Александр Николаевич – руководитель лаборатории Межотраслевого инжинирингового центра «Композиты России» при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана

Кирейнов Алексей Валерьевич – ведущий инженер Межотраслевого инжинирингового центра «Композиты России» при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана

Шлыкова Анастасия Викторовна – инженер ООО «Каменный Век»

УДК 624.074.42 (53, 54)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНДЕНЦИЙ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ
СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ
ТРЕХМЕРНОГО АРМИРОВАНИЯ СУХИХ ПРЕФОРМ**

М.А. Орлов^{1}, А.Н. Калинин¹, В.А. Селезнев¹, Р.Л. Шаталов²,
Ф.Н. Улиткин¹, И.А. Поликарпова¹, В.В. Богачев¹, И.Д. Золотаренко¹,
В.А. Еременко¹*

*¹Межотраслевой инжиниринговый центр «Композиты России»
при Московском государственном техническом университете
им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, г. Москва, 2-я Бауманская, 5*

*²Московский политехнический университет, Российская Федерация,
107023, г. Москва, ул. Б. Семёновская, д. 38*

**Адрес для переписки: Орлов Максим Андреевич, E-mail: maksim.orlov@emtc.ru*

В настоящей статье представлены практические исследования вариантов повышения эксплуатационных характеристик и прочностных свойств композитных изделий сложных геометрических форм, предназначенных для использования в газотурбинных авиационных двигателях, методами трехмерного армирования преформ. В ходе работы исследовались разнообразные схемы армирования опытных образцов с последующими испытаниями на стойкость к предельным механическим нагрузкам, выявлена существенная (до 40 %) зависимость прочностных характеристик опытных образцов от применяемых схем армирования, наглядно продемонстрированы преимущества трехмерного армирования, представленного различными схемами поперечных прошивок.

Ключевые слова: базальтовое волокно, композиционные материалы, повышенные эксплуатационные характеристики, сдвиговая прочность, трехмерное армирование преформ

**IMPROVED STRENGTH PROPERTIES OF COMPOSITE PRODUCTS
BY APPLICATION OF THREE DIMENSIONAL REINFORCEMENT OF
DRY PREFORMS: A STUDY OF TRENDS**

M.A. Orlov^{1}, A.N. Kalinnikov¹, V.A. Seleznev¹, R.L. Shatalov², F.N. Ulitkin¹,
I.A. Polikarpova¹, V.V. Bogachev¹, I.D. Zolotarev¹, V.A. Eremenko¹*

¹*«Composites of Russia» Technological Center, Bauman Moscow State Technical
University, Russian Federation, 105005, Moscow, 2-nd Baumanskaya st., 5*

²*Moscow Polytechnic University, Russian Federation,
107023, Moscow, B. Semenovskaya str., 38*

**Corresponding author: Maksim A. Orlov, E-mail: maksim.orlov@emtc.ru*

This article presents a practical study of options to improve performance characteristics and strength properties of composite products of complex geometric shapes intended for gas turbine aircraft engines by methods of three-dimensional preform reinforcement. In the course of the work, various layouts for prototype reinforcement were studied with subsequent tests for resistance against yield mechanical loads; a significant (up to 40 %) dependence of the prototype strength characteristics on the applied reinforcement layout was detected; the advantages of 3D reinforcement presented by various transverse stitching layouts were clearly demonstrated.

Keywords: basalt fibers, composite materials, enhanced performance characteristics, shear strength, three-dimensional reinforcement of preforms

Введение. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе углеродного и полиамидного волокна демонстрируют высокие показатели прочности и жесткости при растяжении в направлении волокон, и, одновременно, обладают недостаточной сдвиговой прочностью. Одним из путей повышения сдвиговой прочности является использование трёхмерных схем армирования преформ, реализуемых посредством поперечных прошивок многослойных укладок армирующих тканей. Армирование

преформ в третьем измерении можно осуществить применением поперечной прошивки [1-2].

При создании объемных тонкостенных изделий традиционно используются препреговые технологии с отверждением в автоклаве, что практически исключает возможность применения прошивки. Использование технологий пропитки сухого пакета преформы позволяет осуществить ее прошивку в поперечных направлениях [3-5].

Для исследования возможных преимуществ по прочности на растяжение и сжатие был проведен цикл экспериментов, направленных на выявление тенденции увеличения прочностных свойств готовых изделий за счет изменения параметров прошивки сухих преформ.

Предварительные попытки использовать для поперечной прошивки слоев высокопрочных углеродных волокон полиамидными капроновыми нитями, подлежащими текстильной переработке, но обладающими низкой прочностью и модулем упругости, не дали существенного повышения прочности готовых изделий.

Также при горячем отверждении (более 130°C) использование полиамидных нитей неэффективно, так как они имеют низкую температуру плавления и имеют тенденцию растворяться в связующем. В составе преформ жаропрочных деталей газотурбинных двигателей (температура эксплуатации около 350-400°C) используются порошковые термостойкие связующие. Для использования таких связующих в технологиях RTM, RFI, VARTM при изготовлении изделий из полимерных композитных материалов (ПКМ), термостойкое связующее необходимо нагреть до температуры свыше 250°C, при которой он переходит из твердого в жидкое состояние.

Таким образом, при прошивке преформ элементов газотурбинных двигателей (ГТД) целесообразно применять в качестве армирующих волокон высокопрочные, высокомодульные арамидные нити, характеризующиеся высокой прочностью, большой предельной деформацией и большим модулем упругости.

Основной задачей настоящей работы является исследование вклада в прочностные характеристики послойно формируемых преформ композитных изделий сложных геометрических форм из полимерных композитов с углеволоконным армированием поперечной прошивки (трехмерного армирования).

Материалы и методы

Предмет исследования: прочностные свойства углепластиков при различных параметрах прошивки преформ.

Объект исследования: наборы образцов углепластиков, изготовленные методом вакуумной инфузии эпоксидного связующего в сухую преформу. Исследовались: образец материала без прошивки и тестовые образцы, прошитые с разным шагом и нитями с различными показателями в тексах.

В ходе исследования были оценены вклады влияния шага прошивки, линейной плотности нитей на прочность образцов при сжатии и сдвиге. Образцы производились с применением вакуумной инфузии на основе однонаправленной углеродной ткани SAATI TEXINDUSTRIA UC 350 и низковязкого эпоксидного компаунда ЭТАЛ-ИНЖЕКТ-SL/M, произведенного в соответствии с ТУ 2257-3570-18826195-03. Режимы отверждения регламентировались ТУ 2257-3570-18826195-03, а именно: 24 часа при температуре $23\pm 2^\circ\text{C}$ и 4 часа при температуре $75\pm 2^\circ\text{C}$. При прошивке преформ образцов материала варьировался тип и текст арамидной нити, а также шаг прошивки (расстояние между строчками).

Прошивка преформ осуществлялась с использованием производственной швейной машины JUKIL Z-39 со следующими параметрами: длина стежка – 4 мм, расстояние между строчками – 4 мм и 6 мм.

Прошиваемый пакет состоял из 16 горизонтальных слоев. Также использовалась подложка, предотвращающая сдвиг слоев. Расстояние между строчками выдерживалось с использованием разметки, нанесенной на подложку. При прошивке применялись нить «Армос» (Производитель ООО «Лирсот», г. Мытищи) с линейной плотностью 60 текс ТУ 2272-170-

17277875-2014, и арамидная нить «Армалон» (Производитель ЗАО «Тема-М», г. Мытищи), обладающая сверхнизкой линейной плотностью 7,9 текса.

Сравнение свойств этих нитей показано в табл. 1.

Таблица 1

Свойства нитей, использованных для прошивки

	Разрушающая нагрузка, кг	Е, ГПа Модуль Юнга	ε-F макс, % Погрешность разрушающей нагрузки	Rm, МПа Прочность на разрыв
Армос(60 текс)				
Характеристика	14,6	139,0	2,93	3458,76
Коэффициент вариации, %	19,75	1,92	13,46	19,75
Армалон (7,9 текс)				
Характеристика	1,6	127,57	2,61	2888
Коэффициент вариации, %	2,16	2,34	1,84	2,16

Испытания образцов производились на испытательной машине Zwick/RoellZ100TEW (Фирма «ZwickGmbH&Co.KG», Германия) (рис. 1).



Рис. 1. Испытательная машина Zwick/RoellZ100TEW

Геометрия образцов для механических испытаний на сжатие определялись ГОСТ 25.602-80 «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах». Форма и размеры образцов представлены на рис. 2.

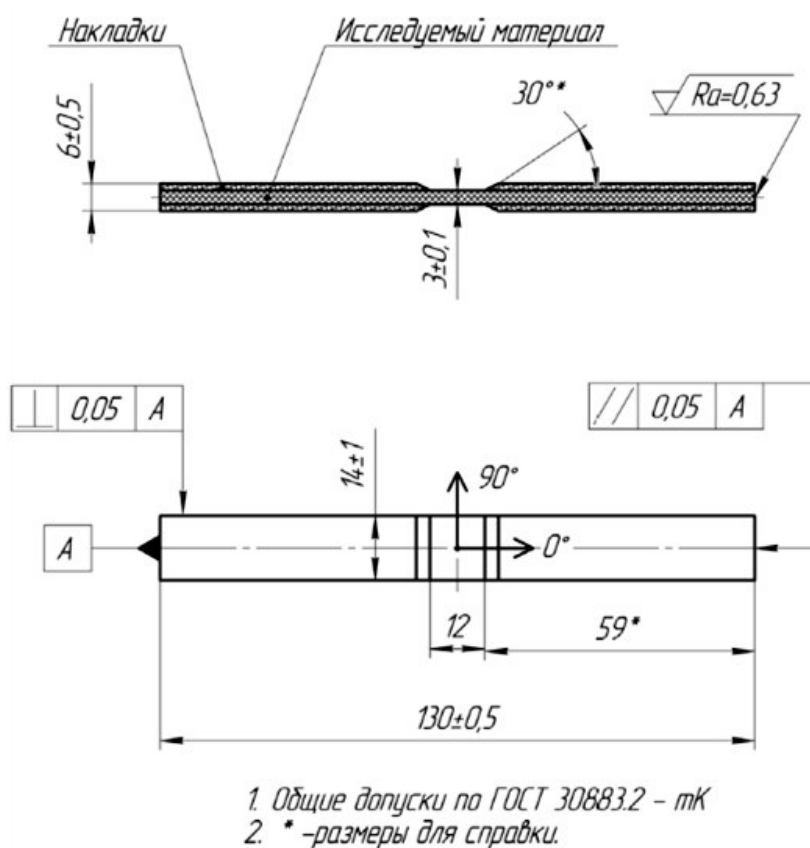


Рис. 2. Форма и размеры образцов для механических испытаний на сжатие

Исследования физико-механических характеристик при сжатии

Для исследования физико-механических характеристик при сжатии было выбрано несколько схем укладки. В пакете из шестнадцати монослоев нечетные восемь монослоев неизменно имели укладку 0° , а укладка четных восьми слоев варьировалась от 0° до 90° так, что четыре монослоя были перекрестно-армированными по отношению к другим четырем. Порядок выполнения армирования приведены в табл. 2.

Таблица 2

Порядок выполнения армирования образцов

Доля монослоев указанного направления армирования в структуре ламината	0°	$\pm 30^\circ$	$\pm 45^\circ$	$\pm 60^\circ$	90°	Шаг прошивки, мм		
						Прошивка отсутствует	4	6
0°	100%	-	-	-	-	+	+	+
$\pm 30^\circ$	50%	50%	-	-	-	-	+	+
$\pm 45^\circ$	50%		50%		-	-	+	+
$\pm 60^\circ$	50%			50%	-	-	+	+
90°	50%	-	-	-	-	+	-	-

До начала нагружения (считывания параметров деформирования) образцы подвергались преднагрузке в размере 10 Н. Скорость нагружения образцов при испытаниях оставалась неизменной и составляла 1 мм/мин.

Результаты испытаний на сжатие, а также значения выборочной непараметрической статистической обработки результатов для всех образцов представлены в табл. 3 и 4, где отображены значения следующих параметров:

- 1) σ - разрушающее напряжение;
- 2) F - разрушающая нагрузка;
- 3) E - модуль упругости;
- 4) ε - деформация разрушения;
- 5) h – толщина образца;
- 6) b – ширина образца;
- 7) S_0 - площадь сечения образца;
- 8) x - среднее выборочное значение;
- 9) R – выборочный размах;
- 10) S - стандартное отклонение;
- 11) v – выборочный коэффициент вариации, %.

Модуль упругости измерялся в корреляции с перемещением траверсы испытательной машины, вследствие чего может рассматриваться исключительно в качестве относительной величины.

Исследование влияния прошивки на прочностные характеристики при межслоевом сдвиге

Геометрические параметры образцов, предназначенных для испытаний на прочность при межслоевом сдвиге регламентировались требованиями ГОСТ 190199-75 «Материалы полимерные композиционные. Метод определения прочности при сдвиге методом испытания на изгиб» (рис. 3). Используемые типоразмеры образцов и методика испытаний также соответствуют требованиям ISO 14130.

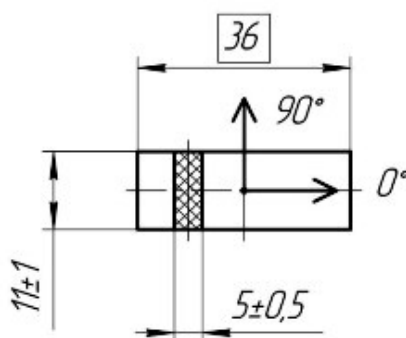


Рис. 3. Геометрические параметры образцов для испытаний прочности при межслоевом сдвиге методом испытания на изгиб

До начала нагружения (считывания значений параметра деформирования) образцы подвергались преднагрузке в размере 10 Н. Скорость нагружения образцов при испытаниях оставалась неизменной и составляла 2 мм/мин. Ширина пролета между опорами при трехточечном изгибе составляла 30 мм. Радиус опор был равен 2 мм, а радиус нажимного пуансона – 5 мм.

Также для оценки эффективности метода последовательной нашивки слоев ровинга на тело преформы были изготовлены соответствующие стандартные образцы (см. выше) с использованием ровингов Т700 [0; 90] без прошивки, IMS 65 [0; +45; 0; -45] без прошивки, IMS 65 [0; +45; 90; -45] с послойной нашивкой стежками 4 мм ниткой «Армалон».

Результаты испытаний

Таблица 3

Результаты механических испытаний на сжатие однонаправленных образцов

Укладка 0°100%; прошивка отсутствует							
Серия <i>n</i> = 5	σ , МПа	<i>F</i> , Н	<i>E</i> , ГПа	ϵ , %	Размеры образца		
					<i>h</i> , мм	<i>b</i> , мм	<i>S</i> ₀ , мм ²
<i>x</i>	402,72	16566,25	56,13	8,86	2,89	14,24	41,16
<i>R</i>	76,57	3082,92	15,36	2,11	0,31	0,82	3,69
<i>s</i>	28,24	1186,36	6,11	0,97	0,12	0,39	1,59
<i>v</i>	7,01	7,16	10,88	10,96	4,20	2,71	3,87
Укладка 0°100%; расстояние между строчками 4 мм							
Серия <i>n</i> = 6	σ , МПа	<i>F</i> , Н	<i>E</i> , ГПа	ϵ , %	Размеры образца		
					<i>h</i> , мм	<i>b</i> , мм	<i>S</i> ₀ , мм ²
<i>x</i>	417,75	18684,05	42,93	9,59	2,97	15,05	44,74
<i>R</i>	106,82	5324,53	22,04	2,98	0,14	0,31	2,58
<i>s</i>	42,47	1865,07	9,50	1,21	0,06	0,12	1,00
<i>v</i>	10,17	9,98	22,13	12,62	2,04	0,82	2,24

Укладка 0°100%; расстояние между строчками 6 мм							
Серия <i>n</i> = 8	σ , МПа	<i>F</i> , Н	<i>E</i> , ГПа	ε , %	Размеры образца		
					<i>h</i> , мм	<i>b</i> , мм	<i>S</i> ₀ , мм ²
<i>x</i>	372,04	15410,62	108,16	4,66	3,02	13,72	41,46
<i>R</i>	123,56	4687,42	22,70	1,99	0,19	0,48	3,68
<i>s</i>	44,38	1786,01	9,24	0,64	0,07	0,16	1,25
<i>v</i>	11,93	11,59	8,54	13,73	2,22	1,18	3,01

Таблица 4

Результаты механических испытаний на сжатие образцов с разной укладкой

Укладка 0°50%/±30°50%; расстояние между строчками 4 мм							
Серия <i>n</i> = 5	σ , МПа	<i>F</i> , Н	<i>E</i> , ГПа	ε , %	Размеры образца		
					<i>h</i> , мм	<i>b</i> , мм	<i>S</i> ₀ , мм ²
<i>x</i>	391,07	17029,11	34,92	9,91	2,99	14,50	43,36
<i>R</i>	244,69	11767,47	21,43	4,42	0,07	0,80	2,68
<i>s</i>	91,59	4457,45	8,99	2,01	0,03	0,31	1,07
<i>v</i>	23,42	26,18	25,74	20,26	0,93	2,16	2,48
Укладка 0°50%/±30°50%; расстояние между строчками 6 мм							
Серия <i>n</i> = 8	σ , МПа	<i>F</i> , Н	<i>E</i> , ГПа	ε , %	Размеры образца		
					<i>h</i> , мм	<i>b</i> , мм	<i>S</i> ₀ , мм ²
<i>x</i>	375,79	16550,52	90,71	4,95	3,01	14,61	44,01
<i>R</i>	98,57	5373,48	23,52	1,25	0,12	0,92	3,45
<i>s</i>	34,85	1709,06	7,64	0,41	0,04	0,38	1,08
<i>v</i>	9,28	10,33	8,42	8,32	1,26	2,59	2,46
Укладка 0°50%/±45°50%; расстояние между строчками 4 мм							
Серия <i>n</i> = 6	σ , МПа	<i>F</i> , Н	<i>E</i> , ГПа	ε , %	Размеры образца		
					<i>h</i> , мм	<i>b</i> , мм	<i>S</i> ₀ , мм ²
<i>x</i>	320,13	13356,57	95,77	4,72	2,93	14,26	41,78
<i>R</i>	62,57	2181,36	36,92	0,98	0,16	0,90	3,49
<i>s</i>	27,75	965,14	12,09	0,36	0,06	0,34	1,34
<i>v</i>	8,67	7,23	12,62	7,66	2,01	2,36	3,21
Укладка 0°50%/±45°50%; расстояние между строчками 6 мм							
Серия <i>n</i> = 6	σ , МПа	<i>F</i> , Н	<i>E</i> , ГПа	ε , %	Размеры образца		
					<i>h</i> , мм	<i>b</i> , мм	<i>S</i> ₀ , мм ²
<i>x</i>	322,14	13251,36	92,35	4,61	2,97	13,85	41,13
<i>R</i>	45,35	2074,59	40,06	1,72	0,07	0,41	1,36
<i>s</i>	16,51	763,03	16,45	0,63	0,03	0,17	0,58
<i>v</i>	5,12	5,76	17,81	13,69	1,04	1,21	1,42
Укладка 0°50%/±60°50%; расстояние между строчками 4 мм							
Серия <i>n</i> = 7	σ , МПа	<i>F</i> , Н	<i>E</i> , ГПа	ε , %	Размеры образца		
					<i>h</i> , мм	<i>b</i> , мм	<i>S</i> ₀ , мм ²
<i>x</i>	352,54	13227,74	75,64	6,29	2,96	12,70	37,55
<i>R</i>	132,66	4746,12	19,08	2,21	0,19	1,19	5,91
<i>s</i>	45,07	1697,58	6,11	0,83	0,07	0,47	2,09
<i>v</i>	12,78	12,83	8,08	13,22	2,47	3,72	5,57
Укладка 0°50%/±60°50%; расстояние между строчками 6 мм							
Серия <i>n</i> = 8	σ , МПа	<i>F</i> , Н	<i>E</i> , ГПа	ε , %	Размеры образца		
					<i>h</i> , мм	<i>b</i> , мм	<i>S</i> ₀ , мм ²
<i>x</i>	325,00	13621,70	-	-	2,97	14,20	41,91
<i>R</i>	83,39	3494,93	-	-	0,12	2,13	7,74
<i>s</i>	27,80	1164,98	-	-	0,04	0,71	2,58
<i>v</i>	8,00	8,00	-	-	0,06	3,53	11,22

Укладка 0°50%/90°50%; прошивка отсутствует							
Серия $n = 4$	σ , МПа	F , Н	E , ГПа	ε , %	Размеры образца		
					h , мм	b , мм	S_0 , мм ²
x	354,30	15454,81	97,47	4,36	2,94	14,86	43,65
R	51,78	1793,64	32,46	1,17	0,18	0,44	1,79
s	21,97	803,69	16,26	0,49	0,10	0,22	0,92
v	6,20	5,20	16,69	11,32	3,44	1,46	2,10

В табл. 5 представлены итоговые характеристики механических свойств, полученных в результате испытаний на сжатие. Модуль упругости и деформация определялся в зависимости от перемещения траверсы и поэтому отображены только в относительных единицах. В табл. 6 представлены фрактограммы разрушенных образцов.

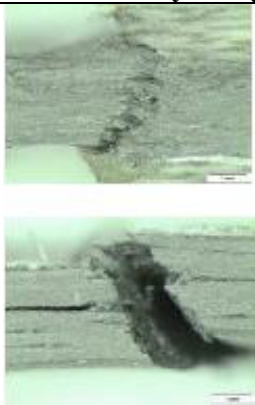
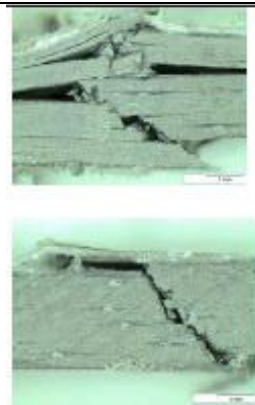
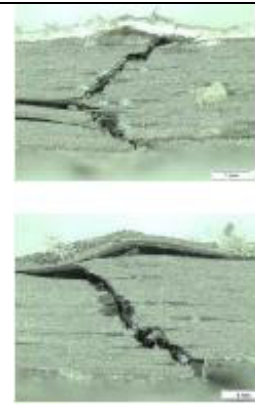
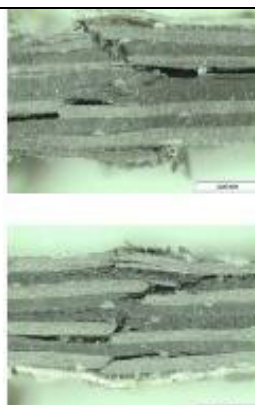
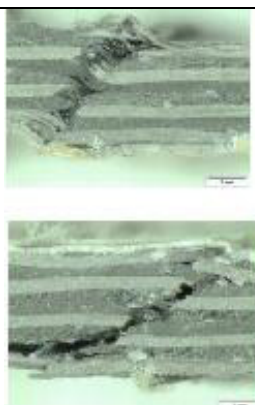
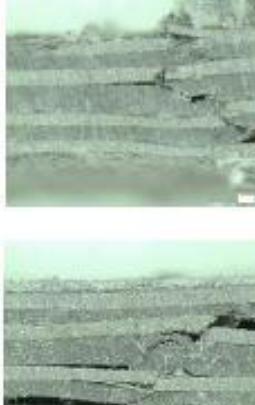
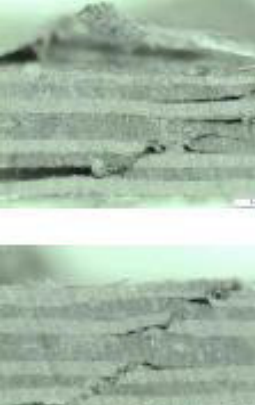
Таблица 5

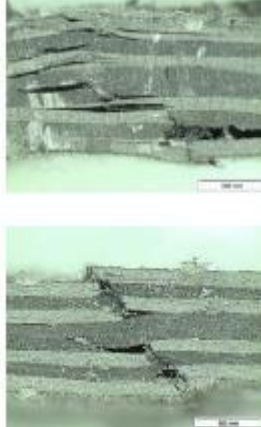
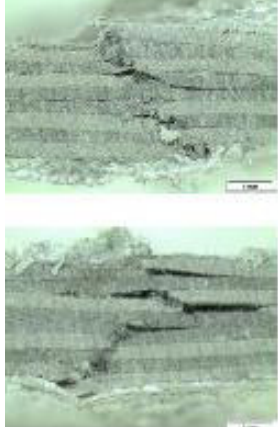
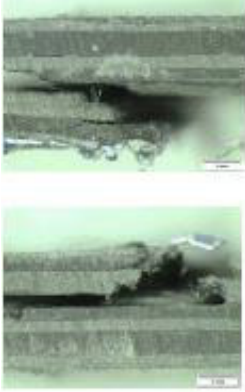
Сводная таблица результатов механических испытаний на сжатие

Прочность σ , Мпа					
Углы укладки, \pm°	0°100%	0°50%/±30°50%	0°50%/±45°50%	0°50%/±60°50%	0°50%/90°50%
Шаг прошивки, мм					
Нет прошивки	402,72				354,30
4	417,75	391,07	320,13	352,54	
6	372,04	375,79	322,14	325,00	
Модуль упругости E , ГПа					
Углы укладки, \pm°	0°100%	0°50%/±30°50%	0°50%/±45°50%	0°50%/±60°50%	0°50%/90°50%
Шаг прошивки, мм					
	56,13				97,47
	42,93	34,92	95,77	75,64	
	108,16	90,71	92,35		
Деформация разрушения ε , %					
Углы укладки, \pm°	0°100%	0°50%/±30°50%	0°50%/±45°50%	0°50%/±60°50%	0°50%/90°50%
Шаг прошивки, мм					
Нет прошивки	8,86				4,36
4	9,59	9,91	4,72	6,29	
6	4,66	4,95	4,61		

Таблица 6

Атлас типичных фрактограмм исследованных материалов после испытаний на сжатие необходимо далее по тексту

Углы армирования	Шаг прошивки, мм		
	Прошивка отсутствует	4	6
0°100%	 <p>Разрушение с плоскостью скольжения</p>	 <p>Разрушение с плоскостью скольжения</p>	 <p>Разрушение с плоскостью скольжения</p>
0°50%/±30°50%		 <p>Разрушение с плоскостью скольжения</p>	 <p>Разрушение с плоскостью скольжения</p>
0°50%/±45°50%		 <p>Разрушение с плоскостью скольжения</p>	 <p>Разрушение с плоскостью скольжения</p>

0°50%/±60°50%		 <p data-bbox="836 631 1107 703">Разрушение с плоскостью скольжения</p>	 <p data-bbox="1139 631 1410 703">Разрушение с плоскостью скольжения</p>
0°50%/90°50%	 <p data-bbox="513 1111 746 1173">Наличие дефекта в образце</p>		

Из представленных фрактограмм очевидно, что для всех схем армирования, за исключением схемы армирования 0°50%/90°50% без прошивки, наблюдается картина проявления «механизма разрушения с плоскостью скольжения», что свидетельствует о высоком качестве образцов исследованного материала. Однако, данный механизм, являясь доминирующим в процессе разрушения, дополняется «механизмом разрушения с полосой сброса», а также иными маломощными механизмами-факторами разрушения. На фрактограмме разрушения материала со схемой армирования 0°50%/90°50% без прошивки наблюдается отличная от прочих схема разрушения.

Из полученных данных следует, что применение прошивки увеличивает модуль упругости материала. Вероятно, прошивка затрудняет деформацию слоев, расположенных под углом, что приводит к существенному повышению значения модуля упругости. При всех типах укладки прочность растёт

при увеличении плотности прошивки, задаваемой уменьшением шага расстоянием между строчками прошивки.

В результате проведения испытаний по определению прочности при сдвиге с использованием метода статического изгиба короткой балки для образцов различных схем армирования получены данные и их выборочная непараметрическая статистическая обработка, представленные в табл. 7-9. Диаграммы деформирования представлены на рис. 4-6.

Таблица 7

Результаты механических испытаний по определению прочности межслоевого сдвига образцов непрошитого материала

№ п/п	Маркировка образца	Прочность при сдвиге τ , МПа	Разрушающая нагрузка при сдвиге P , Н	Прогиб при F макс, мм	Толщина образца h , мм	Ширина образца b , мм	Площадь сечения образца A , мм ²
1.	Н-СД-1	35,13	2647,70	0,722	4,93	11,47	56,53
2.	Н-СД-2	36,06	2534,56	0,820	4,93	10,69	52,72
3.	Н-СД-3	37,55	2594,24	0,740	4,93	10,50	51,82
4.	Н-СД-4	36,99	2619,44	0,821	4,93	10,77	53,11
5.	Н-СД-5	35,20	2371,90	0,845	4,93	10,24	50,53
6.	Н-СД-6	36,00	2320,61	0,726	4,92	9,82	48,35
7.	Н-СД-7	35,93	2475,68	0,711	4,94	10,46	51,67
8.	Н-СД-8	34,32	2292,60	0,715	4,92	10,18	50,10
9.	Н-СД-9	35,14	2106,70	0,815	4,93	9,11	44,96
10.	Н-СД-10	34,36	2082,11	0,799	4,94	9,20	45,45
Результаты статистической обработки							
x		35,67	2404,55	0,771	4,93	10,25	50,52
R		3,23	565,59	0,134	0,02	2,36	11,57
S		1,05	204,55	0,053	0,01	0,72	3,53
v		2,94	8,51	6,84	2 0,12	7,02	6,99

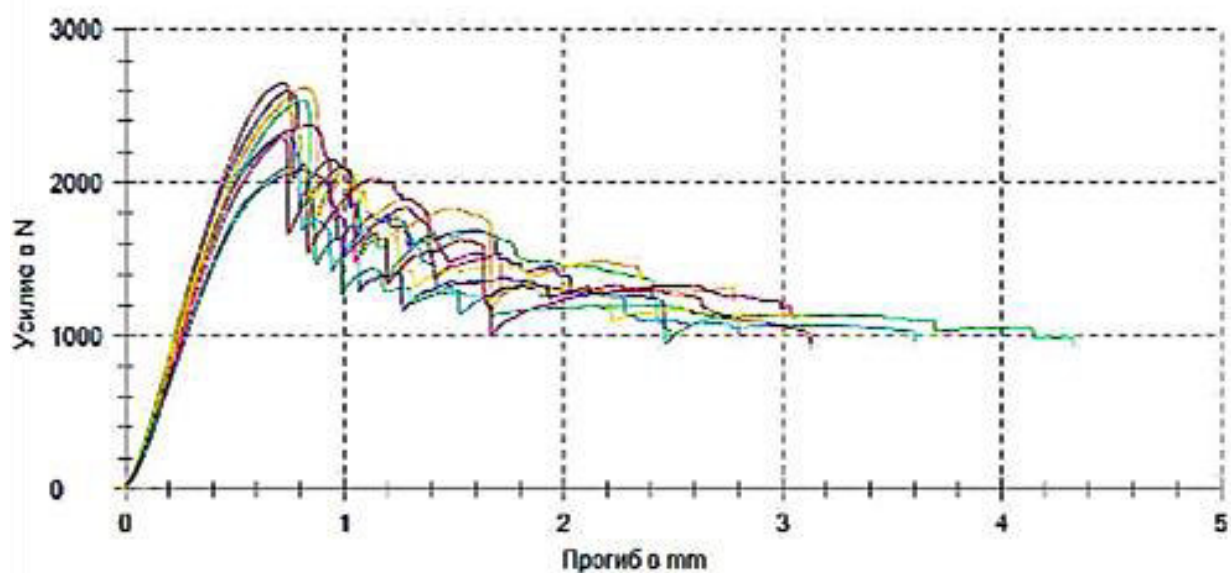


Рис. 4. Диаграмма деформирования образцов непрошитого материала

Таблица 8

Результаты испытаний по определению прочности межслоевого сдвига образцов материала, прошитого нитью «Армос»

№п /п	Маркировка образца	Макс. Напряжение, МПа	Макс. нагрузка P , Н	Прогиб при F макс, мм	Толщина образца h , мм	Ширина образца b , мм	Площадь сечения образца A , мм ²
1.	Прошивка Армос 4мм	46,58	5327,16	1,26	6,08	14,11	85,77
2.	Образец 1.4	50,18	5886,24	1,09	6,10	14,43	87,97
3.	Образец 1.5	47,59	5453,32	1,20	6,09	14,10	85,94
Результаты статистической обработки							
x		48,12	5555,57	1,18	6,09	14,21	86,56
R		3,60	559,08	0,16	0,02	0,33	2,21
S		1,86	293,23	0,08	0,01	0,19	1,23
v		3,86	5,28	7,09	0,14	1,32	1,42

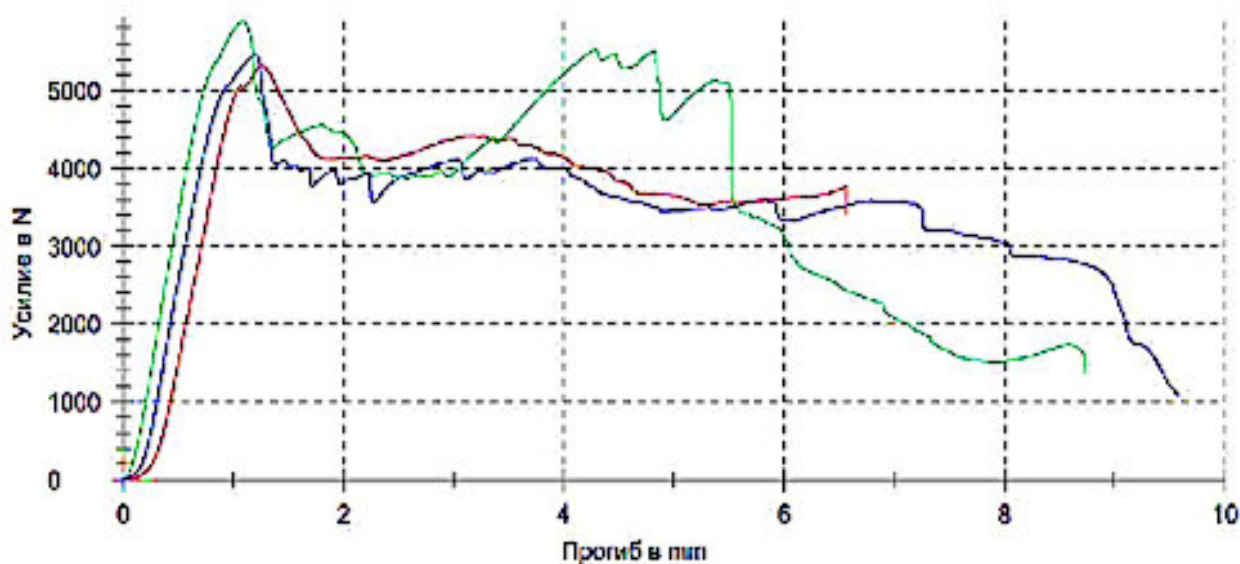


Рис. 5. Диаграмма деформирования образцов, прошитых нитью «Армос»

Таблица 9

Результаты механических испытаний по определению прочности межслоевого сдвига образцов материала, прошитого нитью «Армалон»

№ п/п	Маркировка образца	Макс. Напряжение МПа	Макс. Нагрузка P , Н	Прогиб при $F_{\text{макс}}$, мм	Толщина образца h , мм	Ширина образца b , мм	Площадь сечения образца A , мм ²
1.	Образец 1.2	37,31	3944,09	0,60	5,49	14,44	79,28
2.	Образец 1.3	38,07	3933,92	0,54	5,51	14,07	77,50
3.	Образец 1.4	37,47	3951,40	0,58	5,49	14,41	79,08
4.	Образец 1.5	37,89	3925,69	0,54	5,45	14,27	77,71
5.	Образец 1.6	36,09	3800,95	0,49	5,50	14,36	79,00
6.	Образец 1.7	36,89	3852,98	0,61	5,54	14,15	78,34
Результаты статистической обработки							
x		37,29	3901,50	0,56	5,49	14,28	78,48
R		1,99	150,46	0,12	0,09	0,37	1,78
S		0,72	60,67	0,04	0,03	0,15	0,75
v		1,94	1,56	8,00	0,54	1,04	0,96

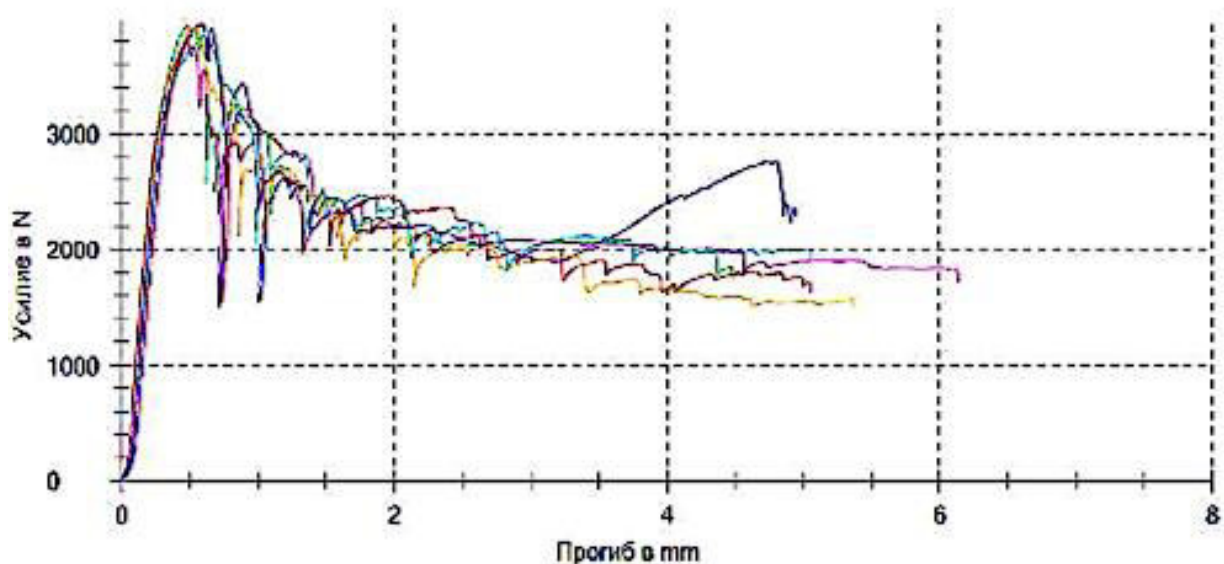


Рис. 6. Диаграмма деформирования образцов, прошитых нитью «Армалон»

В результате проведения испытаний по определению прочности при сдвиге методом статического изгиба коротких балочных образцов трех различных серий, получены следующие значения прочности материала при сдвиге τ (рис. 7):

- а) для непрошитого образца – $35,66 \pm 3,15$ МПа;
- б) образца, прошитого нитью «Армалон» – $37,29 \pm 2,16$ МПа;
- в) образца, прошитого нитью «Армос» – $48,12 \pm 5,58$ МПа.

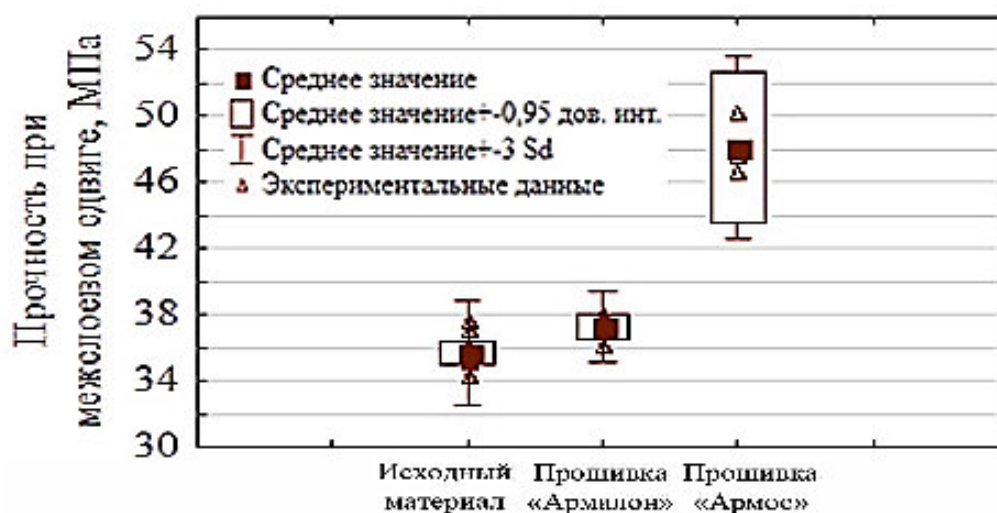


Рис. 7. Прочность непрошитых и прошитых образцов

Заключение. В настоящей работе путем выборки большого количества вариантов армирования опытных образцов преформ, а также испытаний на стойкость к предельным механическим нагрузкам, выявлена явная зависимость прочностных характеристик опытных образцов от используемых схем армирования, наглядно продемонстрированы преимущества трехмерного армирования преформ, представленных различными схемами поперечных армирующих прошивок.

В частности, прошивка преформы нитью «Армос» увеличивает прочность опытных на 34,9 %. Методы последовательной нашивки ровинга на тело преформы дают прирост в параметрах межслоевого сдвига до 40 %, при одновременном снижении прочности на растяжение до 60 %, и значений модуля продольной упругости в пределах от 20 % до 60 %.

В представленной статье наглядно обозначены существенные перспективы дальнейшего совершенствования производственно-технологической платформы трехмерного армирования сухих преформ для производства изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками, а также инструментов математического моделирования и виртуализации технологий трехмерного армирования сухих преформ.

Список литературы

1. Гареев А.Р. Разработка и исследование трехмерно-армированных углепластиков на основе стержневых структур наполнителя: диссертация кандидата технических наук: 05.16.06 / Гареев А.Р., Москва, 2015. 113 с.

2. Донецкий К.И., Раскутин А.Е., Хилов П.А., Лукьяненко Ю.В., Белинис П.Г., Коротыгин А.А.. Объемные текстильные преформы, используемые при изготовлении полимерных композиционных материалов (обзор)// ТРУДЫ ВИАМ, 2015. №9. 13 с.

3. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Путятин А.С., Т.М. Ульянова. Прочность границы раздела в соединениях дисперсно-

наполненного эпоксидного связующего с волокном // Механика композитных материалов. 2007. Т. 43. № 1.

4. Михеев П.В., Орлов М.А., Шаталов Р.Л., Верхов Е.Ю. Влияние прошивки преформы арамидными нитями на сдвиговые характеристики конечного изделия из углепластика // Системные технологии. № 3 (16), 2015. С. 37-42.

5. Димитриенко Ю.И., Соколов А.П. Многомасштабное моделирование упругих композиционных материалов. Матем. моделирование, 2012. Т. 24. № 5. С. 3-20.

6. Шаталов Р.Л., Верхов Е.Ю., Михеев П.В., Орлов М.А. Влияние прошивки преформы арамидными нитями на сдвиговые характеристики конечного изделия из углепластика. Системные технологии. 2015. № 3 (16). С. 37-43.

7. Orlov M., Kalinnikov A.N., Tereshkov A.G., Shlykova A.N. The Adhesion Component of Shear Strength in Basalt Fiber Reinforced Plastics based on Epoxy Binders. IJAER, Vol 13, Num 15. 2018.

References

1. Gareev A.R. Development and investigation of three-dimensional reinforced carbon plastics on the basis of core of the filler structures: dissertation candidate of technical Sciences: 05.16.06 / Gareev A.R.. Moscow, 2015. 113 p.

2. Donetskiy K.I., Raskutin A.E., Hilov P.A., Lukyanenko Y.V., Belinis P.G., Korotygin A.A. Bulk textile preforms used in the manufacture of polymer composite materials (review) // PROCEEDINGS of VIAM, 2015. №9. 13 p.

3. Gorbatkina J.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Putyatina A.S., Ul'yanova T.M. The strength of the boundary in compounds particulate - filled epoxy resins with a fiber // Mechanics of composite materials. 2007. Vol. 43. No. 1.

4. Mikheev P.V., Orlov M.A., Shatalov R.L., Verkhov E.Yu.. The influence of preform filaments on the shear characteristics of the final product of the carbon

fiber, System technologies. № 3 (16), 2015. P. 37-42.

5. Dimitrienko Y.I., Sokolov A.P. Multiscale modeling of elastic composite materials, Mat. modeling, 2012. volume 24, number 5. P. 3-20.

6. Shatalov R.L., Verhov E.Yu., Mikheev P.V., Orlov M.A. The influence of the preform flashing with aramid threads on the shear characteristics of the final product made of carbon fiber. System technology. 2015. № 3 (16). P. 37-43.

7. Orlov M.A., Kalinnikov A.N., Tereshkov A.G., Shlykova A.N. The Adhesion Component of Shear Strength in Basalt Fiber Reinforced Plastics based on Epoxy Binders. IJAER, Vol 13, Num 15. 2018.

Орлов Максим Андреевич – руководитель лаборатории Межотраслевого инжинирингового центра «Композиты России» при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана

Калинников Александр Николаевич – руководитель лаборатории Межотраслевого инжинирингового центра «Композиты России» при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана

Селезнев Вячеслав Александрович – ведущий инженер Межотраслевого инжинирингового центра «Композиты России» при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана

Шаталов Роман Львович – д-р техн. наук, профессор Московского политехнического университета

Улиткин Федор Николаевич – менеджер по развитию Межотраслевого инжинирингового центра «Композиты России» при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана

Поликарпова Ирина Александровна – инженер Межотраслевого инжинирингового центра «Композиты России» при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана

Богачев Вячеслав Владимирович – ведущий инженер Межотраслевого инжинирингового центра «Композиты России» при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана

Золотаренко Иван Дмитриевич – ведущий инженер-конструктор Межотраслевого инжинирингового центра «Композиты России» при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана

Еременко Вадим Алексеевич – магистр 2 курса кафедры СМ13 Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана

УДК 621.377

**ВЛИЯНИЕ РЕВЕРСИВНОГО ИМПУЛЬСНОГО ТОКА НА ПРОЦЕСС
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОБАЛЬТОВЫХ ПОКРЫТИЙ
ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Б.А. Спиридонов

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

Адрес для переписки: Спиридонов Борис Анатольевич, E-mail: b.a.spiridonov@yandex.ru

Исследовано влияние режимов реверсивного импульсного тока на процесс электроосаждения кобальтовых покрытий из сернокислых электролитов с моноэтаноламинном. Установлено, что варьируя параметры реверсивного импульсного тока – время катодного τ_k и анодного τ_a импульсов можно изменять свойства катодных осадков. При соотношении $\tau_k \div \tau_a$ от 20÷1 к 20÷3 внутренние напряжения в покрытиях снижаются на ~ 25 % ($i_k = 8 \text{ А/дм}^2$). На основании полученных данных установлено, что для получения блестящих и твердых кобальтовых покрытий с меньшими ВН из сернокислых электролитов (100 г/л CoSO_4) с добавкой моноэтаноламина (2 мл/л) электролиз следует проводить на реверсивном импульсном токе в режиме $\tau_k \div \tau_a = 20 \div 2-4$.

Ключевые слова: сернокислый электролит, моноэтаноламин, кобальтовые покрытия, кинетика, выход по току, твердость, внутренние напряжения, реверсивный импульсный ток

**THE EFFECT OF REVERSE PULSE CURRENT ON THE PROCESS OF
ELECTRODEPOSITION OF COBALT COATINGS FROM SULFATE
ELECTROLYTES**

B.A. Spiridonov

Corresponding author: B. A. Spiridonov, E-mail:b.a.spiridonov@yandex.ru

The influence of the modes of reverse pulse current on the process of electrodeposition of cobalt coatings of sulfuric acid electrolytes with monoethanolamine. It is established that by varying the parameters of the reverse pulse current – time cathode τ_k to and anodic pulses τ_a and you can change the properties of cathodic precipitation. At a ratio of $\tau_k \div \tau_a$ from $20 \div 1$ to $20 \div 3$ internal stresses in coatings are reduced by $\sim 25\%$ ($i_k = 8 \text{ A/dm}^2$). Based on these data, it is established that for receiving brilliant and solid cobalt coatings with less NR from sulfate electrolytes (100 g/l CoSO_4) with addition of monoethanolamine (2 ml/l) electrolysis should be carried out on a reverpulse current mode $\tau_k \div \tau_a = 20 \div 2-4$.

Keywords: sulfuric acid solution, monoethanolamine, cobalt coating, kinetics, current efficiency, hardness, internal str

Введение. Кобальтовые электролитические покрытия обладают комплексом ценных физико-механических и физико-химических свойств, например, магнитными, высокой твердостью, коррозионной стойкостью, отражательной способностью и поэтому нашли широкое применение в различных отраслях промышленности – машиностроении, автомобилестроении, космической и компьютерной технике и др. [1-6]. Для совершенствования кобальтовых покрытий и придания им новых функциональных свойств, проводят совместное осаждение кобальта с некоторыми металлами, получая электролитические покрытия из сплавов, например, никель-кобальт [7-9], хром-кобальт [10] и др.

Кобальтовые покрытия получают из различных электролитов – сернокислых, хлоридных, пирофосфатных, сульфаминовых. Введение в электролиты добавок позволяет изменять свойства покрытий, например, повышать твердость покрытий и их коррозионную стойкость, увеличивать отражательную способность (блеск) и др. [11-13].

Ранее проведенными исследованиями было установлено, что введение в сернокислый электролит поверхностно-активной добавки - моноэтаноламина (МЭА) расширяет диапазон катодной плотности тока для получения блестящих кобальтовых покрытий, как в стационарных, так и импульсных режимах тока [13-16].

Известно, что проведение электролиза в нестационарных режимах позволяет управлять структурой и свойствами электролитических осадков, например, изменять их шероховатость и твердость, влиять на размер зерен [17-19], а также интенсифицировать процесс осаждения в сравнении с применением постоянного тока. В определенной степени это обусловлено возможностью проведения электролиза при плотности тока, более близкой к предельной, диффузионной, чем это допустимо при постоянной плотности тока. В этих условиях улучшается равномерность распределения тока по поверхности, поскольку на выступах растущего катодного осадка плотность тока становится ниже и снижается дендритообразование.

В настоящее время для электроосаждения металлов применяют различные формы периодических токов: синусоидальный переменный, асимметричный переменный, пульсирующий, импульсный, реверсивный и др. [19-20]. Пульсирующий ток, например, получают наложением на постоянный ток однополупериодной переменной составляющей. Импульсный ток – это ток с малой продолжительностью импульса и большой продолжительностью паузы. Импульс может быть прямым, если импульсная и постоянная составляющие тока совпадают по направлению, и обратным, если они противоположны. При реверсивном токе периодически изменяется полярность постоянного тока по заданному режиму. Реверсивный ток нашел применение в различных гальванических процессах, например, при серебрении и латунировании деталей из цианистых электролитов, а в кислых электролитах для меднения осаждаются медные покрытия большой толщины и без дендритов. Хромовые покрытия, осажденные на реверсивном токе, получают с низкими внутренними напряжениями (ВН). Для уменьшения внутренних напря-

жений в кобальтовых осадках, осажденных из пиррофосфатных электролитов, применяют ассиметричный переменный ток. Для снижения ВН в кобальтовых покрытиях рекомендуется электроосаждение в серноокислых электролитах проводить на ассиметричном импульсном токе [20].

Цель работы – продолжить изучение влияния режимов реверсивного импульсного тока на процесс электроосаждения кобальта из серноокислых электролитов с МЭА и некоторые свойства кобальтовых покрытий.

Методика проведения исследований

Кобальтовые покрытия получали из 5 электролитов, отличающихся концентрацией сульфата кобальта CoSO_4 (г/л): 1-100; 2-30; 3-10; 4-5; 5-2. В каждый из растворов вводили 5 г/л NaCl , 15 г/л H_3BO_3 и 2 мл/л МЭА ; $t = 20-25^\circ\text{C}$; pH 2,2. Катодную плотность тока изменяли от 2 до 8 А/дм². Аноды использовали кобальтовые (Со 99,9), а катоды – из меди. Выход по току кобальта (ВТ_{Co}) определяли гравиметрическим методом с применением медного кулонометра. Катодную поляризацию изучали потенциодинамическим методом (2 мВ/с) на потенциостате П-5827М, используя самопишущий потенциометр КСП. Рабочим электродом служил медный с площадью поверхности 1 см². В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный, а вспомогательный – из платины.

Для проведения электролиза в нестационарном режиме использовали установку, позволяющую генерировать реверсный импульсный ток. Электролиз осуществляли поочередным воздействием импульсного тока отрицательного и положительного знаков. Соотношение мощностей катодной и анодной составляющих задавали амплитудами отрицательных и положительных импульсов тока, их длительностью, частотой следования и варьировали как $\tau_k \div \tau_a = 20-30/1-5$, где τ_k – длительность катодного импульса, τ_a – длительность анодного. Структуру покрытий изучали на дифрактометре ДРОН – 2. Микротвердость определяли на ПМТ-3 при нагрузке на индентор

100 г. Морфологию кобальтовых покрытий исследовали на микроскопе JSM – 638 LV. Внутренние напряжения измеряли методом гибкого катода, оценивая их по углу отклонения $\alpha_{ср}$ от начального положения (до электроосаждения) тонкой медной фольги длиной 10 см и пересчитывали в единицах $\text{кг}/\text{см}^2$.

Результаты исследований и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что на выход по току кобальта (ВТ_{Co}) заметное влияние оказывает катодная плотность тока i_k , при увеличении которой от 2 до 8 $\text{А}/\text{дм}^2$ ВТ_{Co} возрастает от 45 до 61 % (время электролиза $\tau_{\text{элек}} = 30$ минут), что, очевидно, обусловлено увеличением перенапряжения водорода с ростом i_k . Наибольший выход по току кобальта ($\text{ВТ}_{\text{Co}} = 68 \%$) определен в электролите с концентрацией CoSO_4 100 г/л (электролит 1) при $i_k = 8 \text{ А}/\text{дм}^2$.

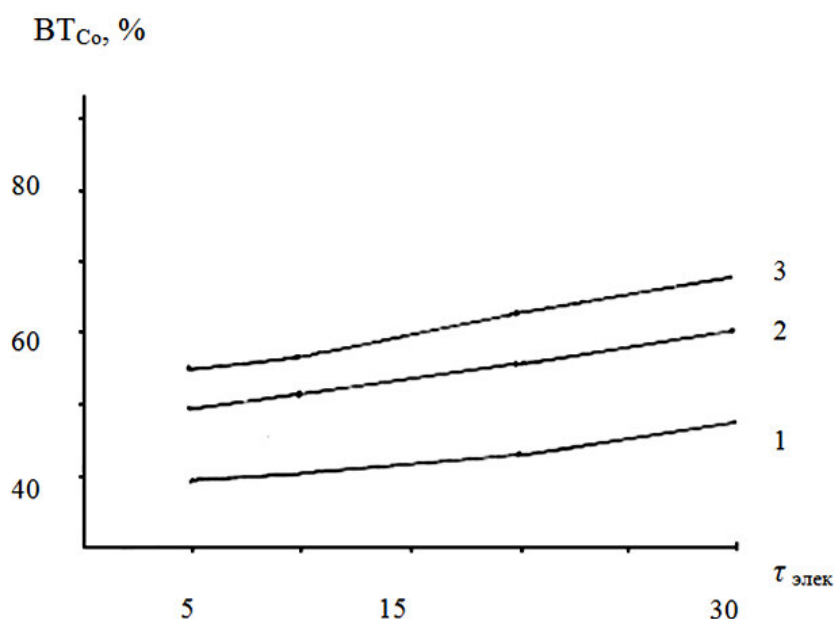


Рис. 1. Влияние катодной плотности тока (i_k) и продолжительности электролиза ($\tau_{\text{элек}}$) на выход по току кобальта (ВТ_{Co}). i_k ($\text{А}/\text{дм}^2$): 1-2; 2-4; 3-8

Исследованиями кинетики электроосаждения кобальта в исследуемых электролитах установлено, что с увеличением концентрации сульфата ко-

бальта от 2 до 100 г/л наблюдается деполяризация при выделении кобальта, которая тем заметнее, чем больше концентрация CoSO_4 (рис. 2). Например, при $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ деполяризация $\Delta E = 0,48 \text{ В}$. Очевидно, что наблюдается деполяризация при выделении кобальта из более концентрированных растворов обусловлена увеличением количества потенциалопределяющих ионов. Следует отметить, что на поляризационных кривых имеются площадки предельного тока ($i_{пред}$). Видно, что $i_{пред}$ тем больше, чем выше концентрация CoSO_4 . Например, если концентрация сульфата кобальта равна 10 г/л, то $i_{пред} = 9 \text{ мА/см}^2$, а при увеличении содержания CoSO_4 до 100 г/л (рис.2, кривая 1) предельный ток возрастает до 11 мА/см^2 .

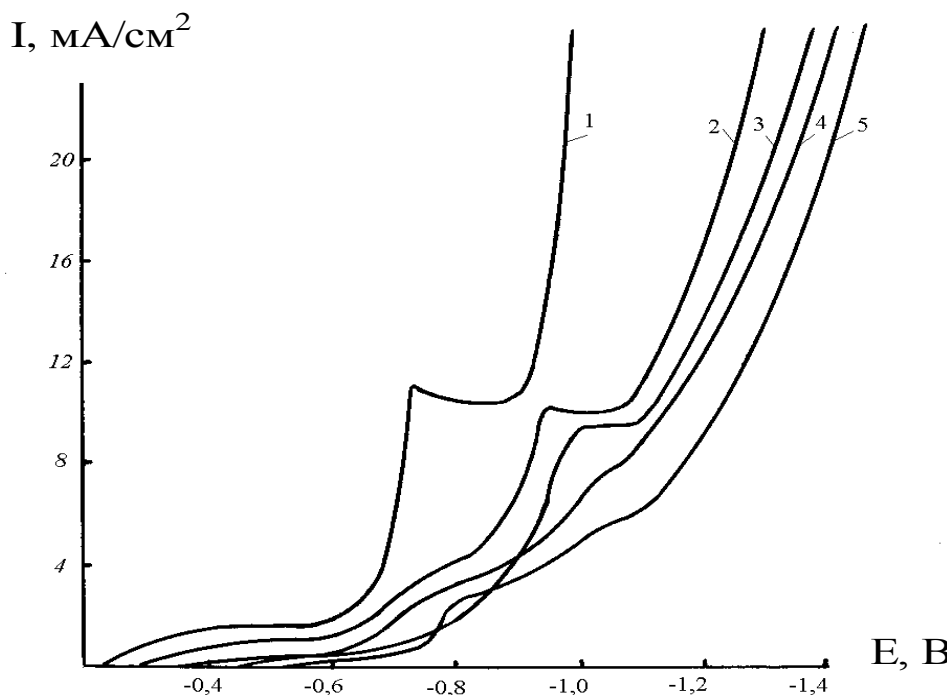


Рис. 2. Потенциодинамические E, i – кривые выделения кобальта из сульфатного электролита с МЭА. Концентрация CoSO_4 (г/л): 1 – 100; 2 – 30; 3 – 10; 4 – 5; 5 – 2

С уменьшением концентрации CoSO_4 в электролите поляризационные кривые смещаются в отрицательную область потенциалов (рис. 2), что объясняется образованием на поверхности катода визуально наблюдаемой пленки гидроксида кобальта, поэтому в разбавленном электролите ($C_{\text{CoSO}_4} = 2 \text{ г/л}$) кобальт не осаждается.

При увеличении рН электролита наблюдается заметная поляризация при выделении кобальта из разбавленных электролитов. Например, при изменении рН от 1,0 до 3,2 $\Delta E = 0,78$ В. Наблюдаемая поляризация, очевидно, обусловлена образованием гидроксида кобальта, который адсорбируясь на активных участках катода блокирует процесс разряда ионов Co^{2+} и тем существеннее, чем выше рН электролита ($PP_{Co(OH)_2} = 6,3 \cdot 10^{-15}$). В более концентрированных растворах ($C_{CoSO_4} = 100$ г/л) влияние рН менее заметно.

Следует отметить, что блестящие покрытия осаждаются в интервале $i_k = 2-4$ А/дм² (рН = 2,1) при более высоких рН (2,5) покрытия осаждаются полублестящие, а при рН > 3 – матовые. При $i_k > 4$ А/дм² качество покрытий ухудшается и по краям катодного осадка появляется подгар.

С целью улучшения качества покрытий в дальнейшем электроосаждение кобальтовых покрытий проводили на реверсивном импульсном токе.

Установлено, что в режиме $\tau_k \div \tau_a = 20 \div 4$ выход по току возрастает до 75 %, что можно объяснить увеличением i_k в 1,5 раза при катодном импульсе. При этом за счет анодного импульса (паузы) происходит растворение гидроксида кобальта и подгар не образуется. Кроме этого заметно снижаются внутренние напряжения (ВН) в кобальтовых покрытиях. При проведении электролиза на постоянном токе с увеличением i_k от 4 до 8 А/дм² ВН возрастают в 1,6 раза, что объясняется включением гидроксида кобальта в катодный осадок. Применение реверсивного импульсного тока позволяет существенно снизить ВН (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что с уменьшением соотношения $\tau_k \div \tau_a$, т. е. увеличением времени анодной составляющей ВН заметно снижаются, что обусловлено изменениями, происходящими в около катодной области. Например, при изменении соотношения $\tau_k \div \tau_a$ от 20 ÷ 1 к 20 ÷ 3 ВН в покрытиях снижаются на ~ 25 % ($i_k = 8$ А/дм²).

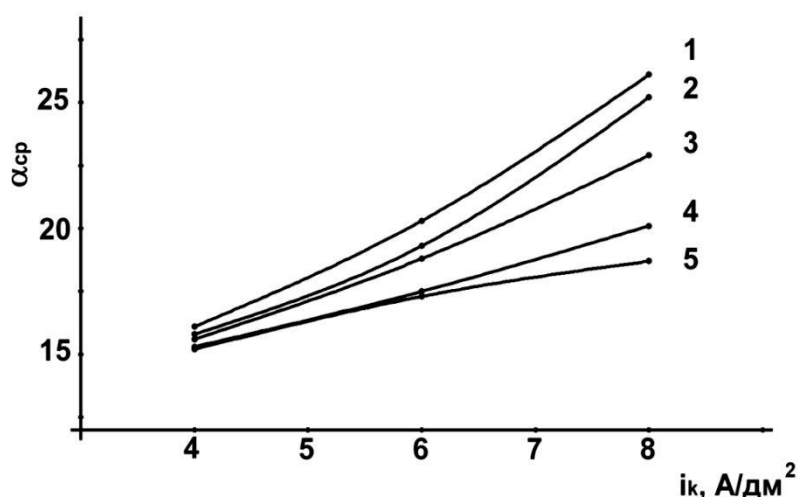


Рис. 3. Зависимость $\alpha_{\text{ср}}$ от i_k в режиме постоянного тока (1) и реверсивного импульсного тока при соотношении $\tau_k \div \tau_a$: 2 – 20 ÷ 1; 3 – 20 ÷ 2; 4 – 20 ÷ 4; 5 – 20 ÷ 5

В момент анодного импульса одним из вероятных процессов является образование комплекса кобальта: $\text{Co} + 4\text{Cl}^- = [\text{CoCl}_4]^{2-} + 2\bar{e}$. Кроме этого возможно окисление воды ($2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$), при этом образующиеся катионы водорода способствуют растворению гидроксидной пленки и снижают включение $\text{Co}(\text{OH})_2$ в катодный осадок, уменьшая, таким образом, ВН. Подтверждением этому являются данные по элементному анализу катодных осадков, полученных при различных соотношениях $\tau_k \div \tau_a$. При малых значениях анодного времени, т. е. когда $\tau_k \div \tau_a = 20 \div 1$ в кобальтовых покрытиях было обнаружено самое большое содержание кислорода (около 0,5 %), а с изменением отношения $\tau_k \div \tau_a$ до 20 ÷ 5 – самое низкое – 0,1 %.

При дальнейшем увеличении соотношения $\tau_k \div \tau_a$ происходит стабилизация процесса и влияние импульсного реверсивного тока не так заметно, что можно объяснить увеличением количества выделяющегося в катодный период водорода, внедрение которого может быть причиной повышения внутренних напряжений. Таким образом, видно, что повышать соотношение $\tau_k \div \tau_a$ свыше, чем 20 ÷ 4 нецелесообразно. Кобальтовые покрытия, полученные на реверсивном импульсном токе менее пористые, а структура более мелкозернистая в сравнении с покрытиями, полученными в стационарном режиме. Наиболее мелкозернистая структура с изолированными включения-

ми в виде сфероидов образуется в более кислых растворах (рН 1,0) (рис.4). С увеличением рН электролита от 1,0 до 1,7 поверхность покрытий становится более грубой, количество сфероидов увеличивается, а при повышении рН до 3,0 вся поверхность становится бугристой, что сопровождается увеличением шероховатости и снижением отражательной способности покрытий. С измельчением структуры повышается концентрация вакансий [15]. Появление избыточных вакансий в решетке α – Со приводит к ее сжатию, уменьшению межплоскостных расстояний и возникновению в ней упругих напряжений. В результате деформации происходит перестройка решетки и образуется кубическая модификация β - фазы кобальта. Это согласуется с данными по влиянию рН электролита на фазовый состав [16]. При увеличении анодного времени в импульсе около катодного слоя рН снижается и создаются условия для возникновения β -фазы и получения мелкозернистых Со-покрытий.

При отжиге (300°C) в течение 15 мин. рельеф кобальтового покрытия становится менее шероховатым, а грубые полосы медной подложки становятся менее заметными. При $i_k > 1$, А/дм² уже виден кристаллический характер покрытий с размером кристаллов 1-2 мкм.

Изучена зависимость твердости катодных осадков от катодной плотности тока. При увеличении i_k от 1 до 4 А/дм² твердость увеличивается от $0,83 \cdot 10^5$ до $1,42 \cdot 10^5$ МПа, т. е. в $\sim 1,7$ раза. После отжига твердость кобальтовых покрытий снижается почти вдвое.



Рис. 4. Поверхность кобальтовых покрытий, полученных в режиме реверсивного тока ($\tau_k \div \tau_a = 20 \div 4$) после отжига при 300 °С ($\times 1200$): а – рН 1,0; б – рН 3,0

На основании полученных данных можно заключить, что для получения блестящих и твердых кобальтовых покрытий, с меньшими ВН из сернокислых электролитов с концентрацией сульфата кобальта 100 г/л и добавкой моноэтаноламина (2 мл/л) электролиз следует проводить на реверсивном импульсном токе в режиме $\tau_{\div k} \tau_a = 20 \div 2-4$.

Список литературы

1. Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. Основы гальванотехники. М.: Изд-во Черной и цветной металлургии. 1957. 647 с.
2. Прикладная электрохимия / Н.Т. Кудрявцев. М.: Химия, 1975. 552 с.
3. Moral F.R. Electroplating of cobalt and cobalt alloys a review // *Plating*. 1967. Vol. 5, № 6. P. 693-701.
4. Елинек Т.В. Успехи гальванотехники // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2004. Т.12. № 1. С.16-18.
5. Barrett R.C. Plating of nicel, cobalt, iron and cadmium from sufamat solution // *Tech Proc. Amer. Elctrohlaters Soc.*, 1960. V.47. P. 170-175.
6. Venkatachalam S., Rama Char T.L. Electrodeposition of cobalt from the sulfamat bath // *Plating*, 1963, V.61. № 3. P. 62- 67.
7. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1977. 94 с.
8. Belt K.C., Grossley L.A., Watson S.A. Nicel-cobalt alloy deposits from concentrated sulfamate electrolyte // *Trans. Ins. Metal Finich*, 1970/ v. 48. № 4. P. 133-138.
9. Bennighoff Hanns. Wirtshahaftliches Galvanoformen mit Nicel-cobalt // *Metall (W-Berlin)*, 1979. B. 33. № 3. P. 295-296.
10. Спиридонов Б.А. Исследование процесса электроосаждения покрытий сплавом хром-кобальт из сульфатных растворов. *Журнал прикладной химии*, 2003. Т.76. Вып. 1. С. 67-72.
11. Пурин Б.А., Цера В.А., Озола Э.А., Витиня И.А. Комплексные электролиты в гальванотехнике. Рига: Лиесма, 1978. 267 с.

12. А.с. № 374382 СССР, МКИ С 232 в 15/00. 1973. Способ электролитического кобальтирования / Киселев О.Б., Пурин Б.А., Озоль-Калнин. (СССР). № 2781033; заявл. 20.10. 73; опубл. 30.03.74. Бюлл. № 15. 2 с.

13. Спиридонов Б.А., Завалишин М.А. Исследование электроосаждения кобальтовых покрытий из разбавленных сернокислых электролитов с моноэтаноламином. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20. № 2. С. 32-37.

14. Патент № 2340709 РФ, МПК С 23 в 5/08. С 23. Способ электролитического осаждения кобальта / Березина Н.Н., Спиридонов Б.А., Федянин В.И. Заявл. 22.03.2007; №2007710620/02; опубл. 10.12.2008. Бюлл. № 34. 2 с.

15. Спиридонов Б.А., Шаруда В.А. Электроосаждение кобальтовых покрытий на реверсивном импульсном токе. // Технология машиностроения, 2014. №10. С. 50-55.

16. Спиридонов Б.А., Завалишин М.А. Исследование процесса электроосаждения кобальтовых покрытий из сернокислых электролитов с моноэтаноламином. // Научный журнал «Химия, физика и механика материалов». ВГТУ. 2018. Вып. № 2(17). С. 100-108.

17. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А., Фомичев В.Т., Саманов В.В., Свердлин И.А. Нестационарный электролиз. Волгоград, Нижне-Волжское книжное издательство, 1972. 320 с.

18. Практикум по прикладной электрохимии: Учебное пособие для вузов. // Под ред. Н.Т. Кудрявцева и П.М. Вячеславова. Л: Химия, 1980. 288 с.

19. Гамбург Ю.Д. Электролитическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.

20. Киреев С.Ю., Янгуразова А.З., Киреева С.Н. Влияние различных режимов нестационарного электролиза на скорость формирования гальванических покрытий металлами и сплавами, их состав и свойства. // С.Ю. Киреев, Янгуразова А.З., Киреева С.Н. Известия Вузов. Поволжский регион. Естественные науки. 2017. № 4(20). С. 86-93.

21. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электролитических покрытий. М.: Металлургия. 1989. 136 с.

Reference

1. Liner V.I., Kudryavtsev N.T. Essentials of electroplating. M.: Publishing house of ferrous and nonferrous metallurgy. 1957. 647 p.
2. Applied electrochemistry / N.T. Kudryavtsev. M.: Chemistry, 1975. 552 p.
3. Moral F.R. Electroplating of cobalt and cobalt alloys a review // Plating. 1967. Vol. 5, No. 6. P. 693-701.
4. Elinek T.V. Successes of electroplating // Electroplating and surface treatment. 2004. V. 12. № 1. С. 16-18.
5. Barrett R.C. Plating of nice, cobalt, iron and cadmium from sulfamat solution // Tech Proc. Amer. Electroplaters Soc., 1960. V.47. P. 170-175.
6. Venkatachalam S., Rama Char T.L. Electrodeposition of cobalt from the sulfamat bath // Plating, 1963, V.61. № 3. P. 62-67.
7. Vyacheslav P.M. Electrolytic deposition of alloys. L.: Mechanical Engineering, 1977. 94 p.
8. Belt K.C., Grossley L.A., Watson S.A. Nice-cobalt alloy deposits of concentrated sulfamate electrolyte // Trans. Ins. Metal Finich, 1970 / v. 48. No. 4. P. 133-138.
9. Bennighoff Hanns. Wirtshahaftliches Galvanoformen mit Nicel-cobalt // Metall (W-Berlin), 1979. B. 33. No. 3. P. 295-296.
10. Spiridonov B.A. The study of the process of electrodeposition of chromium-cobalt alloy coatings from sulphate solutions. Journal of Applied Chemistry, 2003. T.76. Issue 1. P. 67-72.
11. Purin B.A., Tsera V.A., Ozola E.A., Vitinya I.A. Complex electrolytes in electroplating. Riga: Liesma, 1978. 267 p.
12. A.S. No. 374382 USSR, MKI S 232 b 15/00. 1973. Method of electrolytic cobalt / Kiselev O.B., Purin B.A., Ozol-Kalnin. (THE USSR). No. 2781033; declare 20.10. 73; publ. 03/30/74. Bull № 15. 2 p.
13. Spiridonov B.A., Zavalishin M.A. The study of the electrodeposition of

cobalt coatings from dilute sulphate electrolytes with monoethanolamine. // *Electroplating and surface treatment*. 2012. V. 20. No. 2. P. 32-37.

14. Patent No. 2340709 of the Russian Federation, IPC C 23 b 5/08. C 23. Method of electrolytic deposition of cobalt / Berezina N.N., Spiridonov B.A., Fedyanin V.I. Claims 03/22/2007; №2007710620/02; publ. 10.12.2008. Bull № 34. 2 p.

15. Spiridonov B.A., Sharuda V.A. Electrodeposition of cobalt coatings on the reverse pulse current. // *Engineering technology*, 2014. №10. P. 50-55.

16. Spiridonov B.A., Zavalishin M.A. The study of the process of electrodeposition of cobalt coatings from sulfuric electrolytes with monoethanolamine. // *Scientific journal «Chemistry, Physics and Mechanics of Materials»*. VSTU. 2018. Vol. Number 2 (17). P. 100-108.

17. Ozerov A.M., Krivtsov A.K., Khamaev V.A., Fomichev V.T., Samanov V.V., Sverdlin I.A. Unsteady electrolysis. Volgograd, Lower Volga book publishing house, 1972. 320 p.

18. Workshop on Applied Electrochemistry: A Textbook for High Schools // Ed. N.T. Kudryavtseva and P.M. Vyacheslavov. L: Chemistry, 1980. 288 p.

19. Hamburg Yu.D. Electrolytic crystallization of metals and alloys. M.: Janus-K, 1997. 384 p.

20. Kireev S.Yu., Yangurazova A.Z., Kireeva S.N. The influence of different modes of non-stationary electrolysis on the rate of formation of electroplating coatings with metals and alloys, their composition and properties. // C.Y. Kireev, Yangurazova A.Z., Kireeva S.N. *News of universities. Volga region. Natural Sciences*. 2017. No. 4 (20). P. 86-93.

21. Povetkin V.V., Kovensky I.M. Electrolytic coating structure. M.: Metallurgy, 1989. 136p.

Спиридонов Борис Анатольевич – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

УДК 628.35

**МЕТОД КЛЕТОЧНОГО И ОРГАНИЗМЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ
СОСТОЯНИЯ РАСТИТЕЛЬНОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
НЕГАТИВНОГО ФАКТОРА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО
СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

В.С. Головина

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Головина Виктория Сергеевна, E-mail: vika.vica.golovina@mail.ru*

Растения как наиболее уязвимые (непосредственно испытывающие воздействие техногенного фактора) являются объектом качественного изучения жизненного состояния на клеточном и морфо-физиологическом уровне. Воздействие загрязнителя сказывается на транспирации растения, приводя к закупориванию устьичных щелей пылью, блокируется их проницаемость, к деформации устьиц и к повреждениям органов растения, некрозам, хлорозам, пигментации, изменению окраски. Наиболее частый визуальный результат взаимодействия растения с химическим агентом (ингредиентом состава выхлопов автотранспорта) наблюдается в появлении серебристых пятен серной кислоты на листовых пластинках растения после взаимодействия с диоксидом серы (SO₂). В работе изучен устьичный аппарат (дыхательная система) исследованных травянистых видов растений, проанализированы изменения в нем под действием дорожных загрязнителей изучаемого биотопа. Созданы предпосылки к дальнейшему исследованию с применением электронных микроскопов для получения дополнительных результатов. Проведены рекогносцировочное изучение урбанофлоры (выявление флористического состава исследованного биотопа), комплексные ботанические полевые и лабораторные исследования на заложенных площадках. Лабораторным путем с применением светового микроскопа исследована на клеточном уровне реакция растения методом состояния устьичного аппарата (по методике А.К. Фролова, 1978) от воздействия атмосферного загрязнителя – проведена микроскопия на приготовленных препаратах нижних и верхних эпидермисов, снятых с листа.

Выявлен ингредиентный состав выбросов автотранспорта, групп и видов основных ингредиентов (по степени токсичности и процентному содержанию) в выбросах автотранспорта и изучен механизм воздействия каждого из атмосферных поллютантов на растительный организм. Получены данные по каждому виду растений, исходя из общего состояния организма и сопровождающихся изменений в изучаемых атмосферных условиях и индивидуальных особенностей организма.

Ключевые слова: травянистые фитоценозы, устьичный аппарат, выхлопы автотранспорта, световой микроскоп, оценка, воздействие

**THE METHOD OF CELLULAR AND ORGANISMIC STUDY OF THE
STATE OF VEGETATION UNDER THE INFLUENCE OF A NEGATIVE
FACTOR TO ASSESS THE ECOLOGICAL STATE OF THE
ENVIRONMENT**

V.S. Golovina

Voronezh State Technical University, Russian Federation,

394006, Voronezh, street, 20-letia Oktiabria, 84

**Corresponding author: Viktoriya S. Golovina, E-mail: vika.vica.golovina@mail.ru*

Plants as the most vulnerable (directly experiencing the impact of anthropogenic factors) are the object of a qualitative study of the vital status at the cellular and morpho-physiological level. The impact of the pollutant affects the transpiration of the plant, leading to plugging of stomatal slits with dust, their permeability is blocked, deformation of stomata and damage to plant organs, necrosis, chlorosis, pigmentation, discoloration. The most frequent visual result of the interaction of a plant with a chemical agent (an ingredient of the composition of vehicle exhaust) is observed in the appearance of silvery spots of sulfuric acid on the leaf plates of the plant after interaction with sulfur dioxide (SO₂). The stomatal apparatus (respiratory system) of the studied herbaceous plant species, changes in it under the influence of road pollutants of the studied biotope were studied. Created prerequisites for further research using electron microscopes to obtain additional results. A reconnaissance study of urban flora (identification of the

floristic composition of the studied biotope), complex botanical field and laboratory studies on the pledged sites were carried out. Using a light microscope, by laboratory way, the plant's reaction was investigated at the cellular level, using the stomatal apparatus condition method (by AK Frolov, 1978) from exposure to atmospheric pollutant – microscopy was performed on the prepared preparations of the lower and upper epidermis taken from the leaf. The ingredient composition of motor vehicle emissions, groups and types of the main ingredients (by toxicity and percentage) in motor vehicle emissions has been identified and the mechanism of influence of each of the atmospheric pollutants on the plant organism has been studied. Data were obtained for each plant species, based on the general state of the organism and the accompanying changes in the studied atmospheric conditions and the individual characteristics of the organism.

Keywords: herbaceous plant species, stomatal apparatus, vehicle exhausts, light microscope, diagnosis, influence

Введение. Методика позволяет оценить зависимость изменения определенных изучаемых в растении параметров от предмета воздействия (ингредиентного состава выбросов автотранспорта). Методика проведения анализа впервые использована для ЦЧР определенного биотопа г. Воронеж. Исследование по состоянию устьичного аппарата рассматриваемых в работе видов растений в изучаемом регионе проведено впервые. Метод клеточных изменений устьичного аппарата (по методике А.К. Фролова, 1978), примененный нами в настоящей работе, расширен и применен для исследования на 10 видах растений придорожной урбанофлоры (список видов растений и проведенная микроскопия приведены ниже).

Впервые разработанный метод Фроловым А.К. при изучении флоры Санкт-Петербурга был применен ко всем жизненным формам растительности города (древесным, кустарничковым, полукустарничковым и травянистым видам растительности), ассимиляционная система была исследована у видов: клевер луговой, одуванчик лекарственный, мятлик луговой

Человек загрязняет природные системы несвойственными ей химическими, физическими и биологическими агентами (ингредиентами), тем самым препятствуя способности экосистем к самоочищению и самоподдержанию

нию. В результате сжигания различного рода полезных ископаемых в атмосферу ежегодно выбрасывается около 20 миллиардов тонн углекислого газа и поглощается соответствующее количество кислорода.

Составляющие основу современных техногенных загрязнителей: окислы серы, азота, углерода, пыль, озон, фтор, углеводороды, сероводород, диоксины – сильнейшие политропные ксенобиотики, а также другие виды поступающих в природные среды химических загрязнителей, являющихся продуктами техногенеза (искусственной антропогенной деятельности), попав в воздушное пространство, изменяют качественные естественные показатели среды. Нарушают баланс энергии и вещества, путем миграции этих элементов в другие компоненты экосистемы: гидросферу, литосферу и почву (педосферу). При этом, воздействует ни один отдельный ингредиент (загрязняющее вещество), а смесь газов и пыли, комплексно однонаправлено действуя на живые организмы. Последствия этого отрицательного влияния – реакции организма на загрязняющее вещество, наблюдаются от каждого отдельного агента, входящего в смесь, ингибитором которых, и является воздействующее вещество.

По данным исследователей Зарубина, Новикова (1986) количество загрязнителей, подлежащих контролю, постоянно меняется, в настоящее время гигиенические нормативы установлены для 600 веществ и 33 комбинаций атмосферных ингредиентов и более 1000 химических загрязнений воды водоемов.

Механизм воздействия каждого из основных атмосферных загрязнителей (фитотоксикантов) на организм растений будет подробно изучен и изложен далее в данной работе.

Изучаемые в данной работе урбанофитоценозы (урбанофлора) привели к необходимости рассмотрения аспекта города. Город представляет собой полностью трансформированную, некогда природную среду, включает в себя целый спектр техногенных зон и внедрений, коренным образом изменяющих природную (естественную) среду, все её составные части: атмосферу, гидро-

сферу, литосферу, педосферу (почву). Город как полностью замененная антропогенная (техногенная) система создает агрессивную, «губительную» для всего живого среду.

Антропогенно-урбанизованная среда ответственна за исчезновение целого ряда видов растений – оскуднение видового разнообразия, свойственных естественным местообитаниям вида. Истощение флористического состава, по мнению исследователя Кабирова (1983), связано с высокой чувствительностью растений к загрязнению среды.

Человек полностью изменяет, деформирует исходную природную среду, вплоть до полного уничтожения природных экосистем и создания новой техногенной среды и техногенных элементов среды: застроек, дорожных полос, коммуникаций, (нарушающих почвенную среду), на местах естественного обитания видового разнообразия растительности, присущего данному экотопу.

Город как синтетическая (искусственная) замкнутая биокосная экосистема не может обеспечить нормального, продуктивного функционирования всех ее компонентов. Нарушение связей, биогеохимических циклов, потоков энергии и вещества неминуемо отражается на жизнедеятельности и качестве жизни всех субъектов взаимодействия этой системы.

Цель данного исследования: изучение воздействия атмосферных выбросов автотранспорта на придорожные фитоценозы г. Воронежа (дорожная магистраль по ул. Московский проспект, район Памятника Славы, данный биотоп был выбран в связи с интенсивностью движения автотранспорта) и оценка состояния окружающей среды методом флуктуирующей асимметрии, а также методом клеточных изменений устьичного аппарата дыхательной (ассимиляторной) системы (по методике А.К. Фролова, 1998) листовых пластин исследуемых древесных и травянистых видов флоры.

Актуальность моего исследования состоит в результативности при-

менных методов, а также наглядного отражения и прямой зависимости состояния атмосферы от состояния растительности урбанизированной зоны.

Методика проведения исследования

Достаточно широкий ранг задач, выдвинутый нами в настоящей работе, потребовал изучения и использования методов экологии, геоботаники, биологии, анатомии и морфологии растений.

Биотоп для проведения исследований и сбора материала выбирался с учетом задач настоящей работы – автодорожная магистраль по улице Московский проспект, а именно ее техногенное воздействие на близлежащие фитоценозы. Исследования проводились в сравнении данного биотопа с другими, поэтому для данного эксперимента закладывались учетные площади на удалении от автомагистрали (по пути удаления от источника загрязнения) и эталонный для сравнения результатов и контроля.

В пределах изучаемого района исследования закладывались пробные площади, в пределах которых – учетные площадки: $1 \times 1 \text{ м}^2$ – для ценопопуляции вида, $5 \times 5 \text{ м}^2$ – для фитоценоза. В ранее проведенном исследовании в городе Липецке в 2015 году закладывались площадки $1 \times 1 \text{ м}^2$ для изучения ценопопуляции вида – подорожника большого и проведения исследований. В пределах учетных площадей проводилось комплексное исследование и отбор растительных образцов для дальнейшей работы. Результаты этих исследований отражены далее в работе.

Для проведения экспериментальных исследований в г. Воронеже (2016-2017 г) закладывались учетные площадки размером 5×5 и $1 \times 1 \text{ м}^2$. Площадки закладывались несколько раз с учетом фенологических фаз и временной смены растений в фитоценозе. Первые площади были заложены с 29 по 16 мая для соблюдения в этот период фенофазы цветения исследуемого вида – одуванчика лекарственного (результаты исследования отражены далее в работе в таблицах и фотографиях в приложении). Последующие пло-

шадки – с середины мая до конца июля для соблюдения фенофаз цветения других видов растений и проведения их дальнейших изучений и работы с растительными образцами.

Площадки закладывались в фазе кущения основной культуры, при соблюдении фенофазы главного для изучения вида растения. Такая специфика заложения площадок при соблюдении определенной фенофазы требуется для проведения дальнейших исследований, работы с растительными образцами и получения достоверных показателей, результатов в изучаемых признаках растений. Так как генеративная фенофаза отличается от других по степени наибольшей уязвимости растения в этот период.

Наибольшее повреждение растения получают в генеративной стадии онтогенеза (подобно животной клетке), в этот период увеличивается скорость химических реакций и затрачивается большое количество энергии, используемой на продукцию и синтез необходимых для данной стадии веществ. Для соблюдения точности последующих результатов выбирались растения средневозрастные (зрелые) генеративные – g_2 . К тому же растительная клетка к этому периоду накапливает больше токсических веществ по сравнению со стадией проростков, ювенильных и имматурных растений.

В пределах заложенных учетных площадок проводилось комплексное исследование состояния растительности. Проводилось рекогносцировочное изучение флоры исследуемых биотопов (по площадкам) – составление списка видов травянистых растений (выявление флористического состава) и их жизненных форм (отражено далее в таблицах в приложении), выявление спектра жизненных форм (см. прил. 7-14), выявление ведущего спектра семейств флоры, доминанты площадей, мозаичность, ярусность, микрогруппировки. Также проводился отбор растительных образцов с каждой площадки биотопа для проведения микроскопии (клеточных исследований) эпидермисов, снятых с листовых пластин 10 травянистых видов растений, составляющих основу фитоценоза, для оценки состояния устьичного аппарата; доминанты данных сообществ:

клевер луговой *Trifolium pratense* L;
эспарцет песчаный *Onobrychis arenaria*;
подорожник большой *Plantago májor*;
вьюнок полевой *Convolvulus arvensis*;
одуванчик лекарственный *Taraxacum officinále*»
горошек мышиный *Vicia biennis* L.;
циклахена дурнишниковлистная *Cyclachaena xanthiifolia*;
пастушья сумка обыкновенная (сумочник пастуший);
Capsélla búrsa-pastóris;
сурепка обыкновенная *Barbaréa vulgáris*;
донник желтый *Rúmex confértus*.

Проведение исследования и обсуждение результатов

Целью данного исследования является изучение анатомо-структурных особенностей устьичного аппарата травянистых видов растений. В качестве объектов исследования были выбраны виды, отражающие основной состав (облик) фитоценоза. В данном исследовании была осуществлена задача выявить зависимость между количеством устьиц и степенью воздействия атмосферных выбросов автотранспорта, выявить процент пораженных (деформированных) устьиц от общего количества, а также процент устьиц, забитых пылью (по методике А.К. Фролова)

На приготовленных препаратах нижних и верхних эпидермисов, снятых с листа отобранных травянистых растений, считалось количество устьиц в поле зрения светового микроскопа, учитывался процент пораженных (забитых пылью) и деформированных устьиц (по методике А.К.Фролова, 1980)

Получены выводы, подтверждающие зависимость увеличения количества устьиц по приближению к источнику воздействия у всех исследованных видов.

Для подорожника большого количество устьиц варьирует в больших

пределах, в 2,8 раз по сравнению с эталонным участком. Вид является достаточно уязвимым к действию загрязнителя. Малый процент пораженных устьиц, так как генезис и механизм изменения морфометрии устьиц не до конца изучен. Не многими исследованиями доказано изменение морфометрии замыкающих клеток устьиц от действия химического ингредиента, исходя из ингредиентного состава выхлопов, такими веществами будут являться в первую очередь мутагенные и канцерогенные вещества и соединения. Также нельзя исключать такие факторы как почвы и другие.

Для циклахены дурнишниковидной количество устьиц варьирует в небольших пределах (0,8 раз). Это также связано с опушением (выросты эпидермиса – трихомы) листовых пластин данного растения – механизма защиты, задерживания проникновения пыли, взвешенных дисперсных частиц другой природы и токсичных ингредиентов. Также с этим связано уменьшение процента деформированных (аномальных) устьиц.

Клевер луговой оказался чувствителен к загрязнителю наравне с подорожником большим (варьирование в 2,4 раз) – на участке около автомагистрали не обнаружено устьиц на листовых пластинах данного вида. Вероятнее всего полагать, что такая аномалия не связана с действием токсического вещества, это результат особенностей развития растения или же имеет место быть результатом спонтанной хромосомной мутации.

У горошка мышиного варьирование количества устьиц в 1,2 раза по сравнению с эталонным участком. Это связано с особенностями развития устьичного аппарата растения – погруженные устьица, а также небольшим защитным механизмом выступает наличие небольшого опушения (железистые волоски).

Для вьюнка полевого незначительное процентное варьирование 0,2 раза. Можно сделать вывод об относительной устойчивости вида к загрязнению среды.

Для одуванчика лекарственного варьирование количества устьиц в пределах нормы превышение на несколько значений – вид устойчив к воз-

действию.

Для сумочки пастушего (пастушья сумка) процентное превышение количества устьиц в 1,6 раза – вид слабо устойчивый к загрязнителю.

Группы и виды основных ингредиентов
(по степени токсичности и процентному содержанию) в выбросах автотранспорта

Наименование группы	Классы веществ	Представители изомеров гомологических рядов
Сложные вещества, объединенные в несколько классов		
Углеводороды (органические соединения)	Предельные углеводороды	Алканы: метан, этан, бутан, пентан, изобутан, гексан, октан
	Непредельные углеводороды	Алкены: этилен, пропилен, бутен, пентен, гептен, октен Алкины, алкадиены, циклоалканы
	Полициклические (алифатические) ароматические углеводороды (ПАУ)	Бенз(а)пирен, бензантрацен, овален.
Азот-и серосодержащие гетероциклические соединения	Гетероароматические соединения	Акрилонитрил, ацетонитрил, пропионитрил, нитрометан, нитроэтан
Соединения хлора	диоксины	Дибензохлордиоксины Тетрахлорметан, трихлорэтилен,
Вещества с простым составом		
Твердые частицы	Сажа, пыль, окись цинка, силикаты, хлориды и бромиды свинца. Микрочастицы размером от 0,01 до 100 мкм более 100 мкм – осаждающиеся, менее 5 мкм – практически неосаждающиеся.	
Альгиды (органические соединения)	Формальдегид, акролеин	
Нетоксичные вещества	кислород, водород, водяной пар и углекислый газ	
Соединения серы	Сернистый ангидрид, серный ангидрид, сероводород, меркаптаны	
Окислы азота	Диоксид азота, триоксид азота, аммиак.	
Окислы углерода	Монооксид углерода, диоксид углерода	
Окислы кислорода	Озон	
Тяжелые металлы	Свинец, ванадий, цинк, медь, хром, фтор, титан	
Соединения свинца	Тетраэтилсвинец	

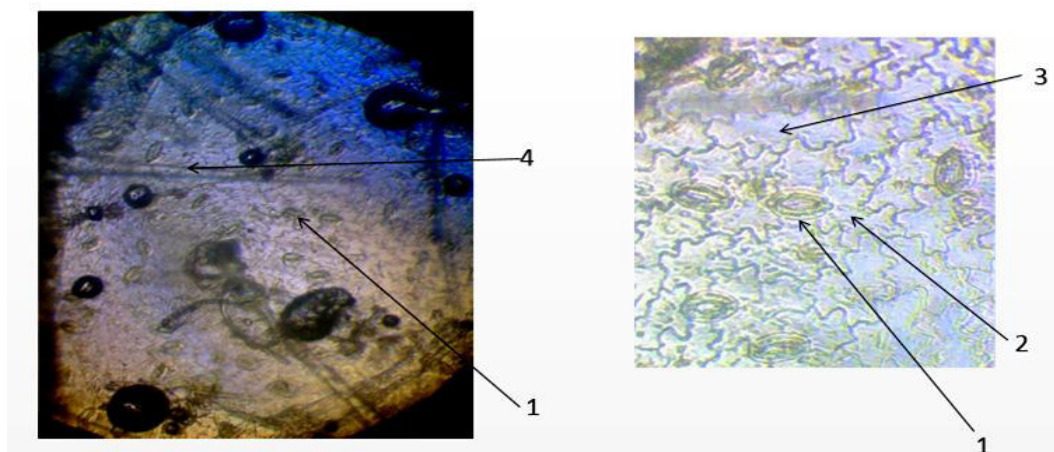


Рис. 1. Нижний эпидермис пеларгонии (для эталонного образца нормального функционирования устьичного аппарата*):
1 – замыкающие клетки устьиц в нормальном состоянии, 2 – околоустьичные (сопровождающие) клетки, 3 – основные клетки эпидермы, 4 – кроющие волоски (трихомы) – выросты эпидермы

*Устьичный аппарат пеларгонии комнатной в ботанике принято брать за эталонный для демонстрации вида устьичного аппарата (гипостоматический здесь), типа устьичного аппарата (аномоцитный здесь – околоустьичные клетки не отличаются строением от основных клеток эпидермы), формы устьичных клеток (чечевицевидные здесь).

На микроскопии препарата отчетливо показывается форма устьичных клеток в нормальном физиологическом состоянии, чистая устьичная щель.

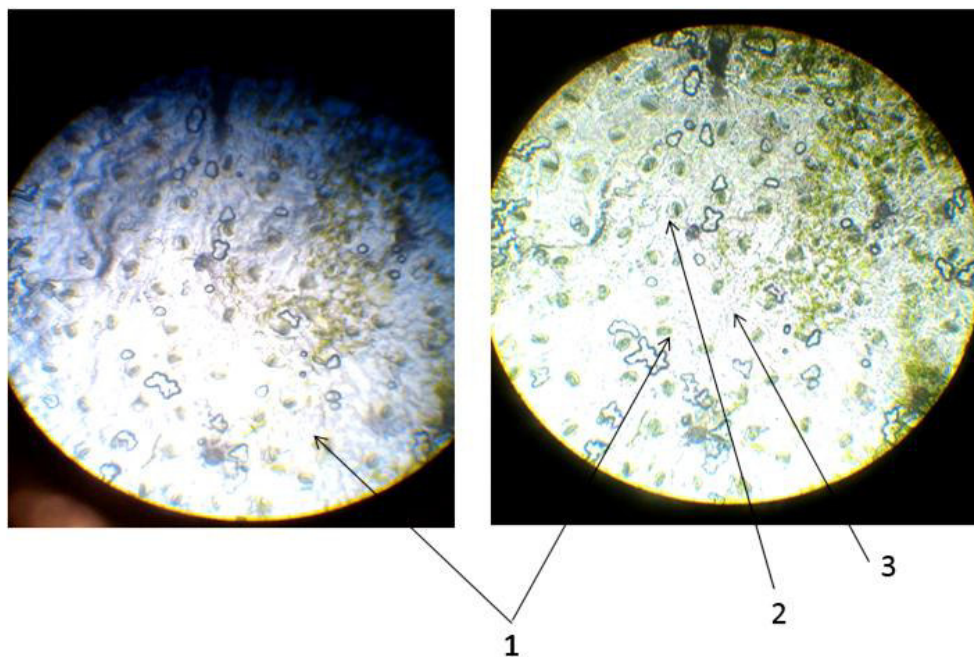


Рис. 2. Нижний эпидермис донника желтого:
1 – замыкающие клетки устьиц, 2 – околоустьичные (сопровождающие) клетки,
3 – основные клетки эпидермы

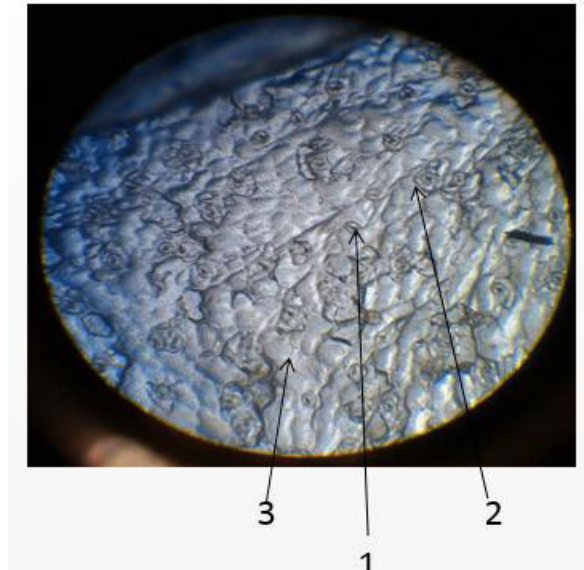


Рис. 3. Нижний эпидермис вьюнка полевого:
1 – замыкающие клетки устьиц, 2 – околоустьичные (сопровождающие) клетки,
3 – основные клетки эпидермы

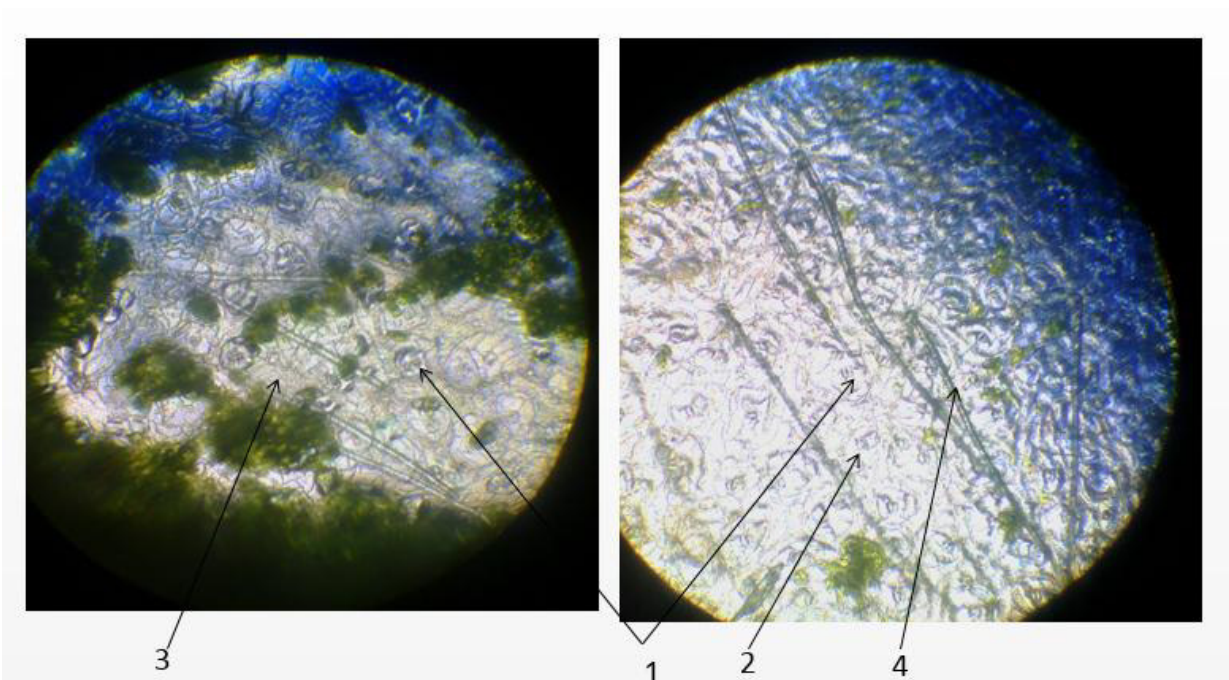


Рис. 4. Нижний эпидермис горошка мышиного:
1 – замыкающие клетки устьиц (погруженные), 2 – околоустьичные (сопровождающие) клетки, 3 – основные клетки эпидермы,
4 – кроющие волоски (трихомы) – выросты эпидермы

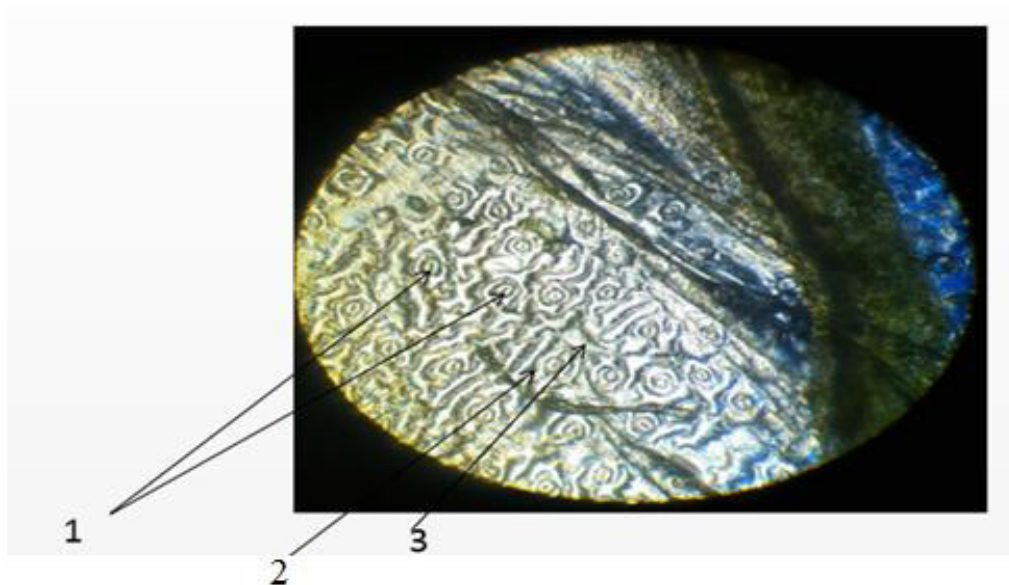


Рис. 5. Нижний эпидермис одуванчика лекарственного:
1 – замыкающие клетки устьиц (выступающие), 2 – околоустьичные (сопровождающие) клетки, 3 – основные клетки эпидермы

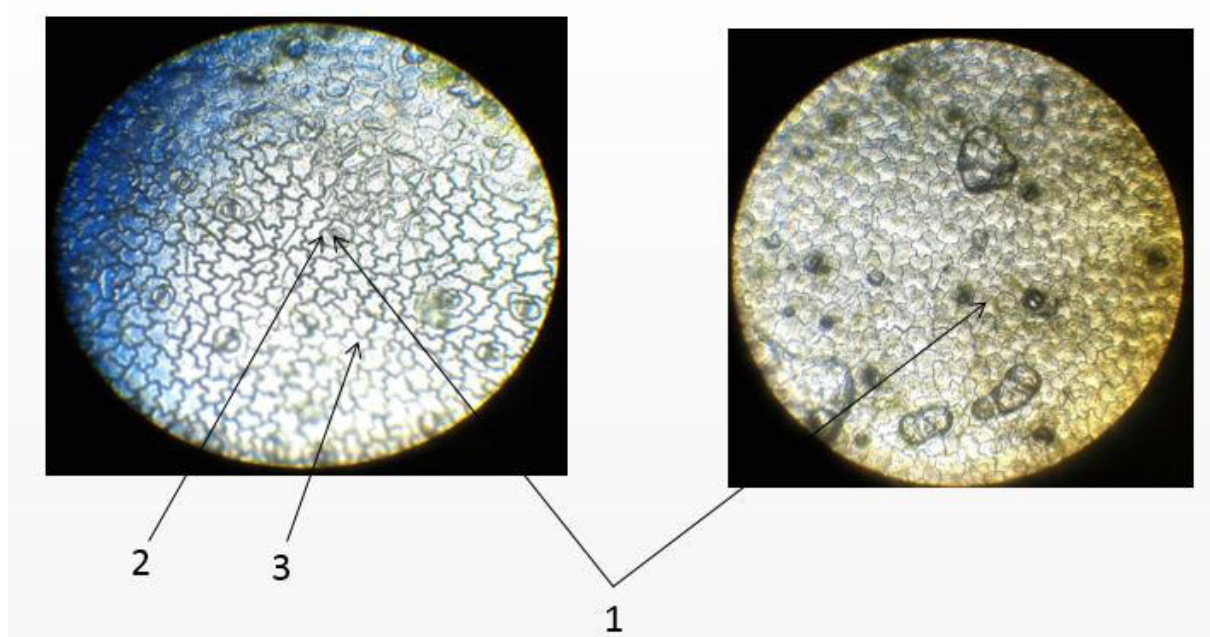


Рис. 6. Нижний эпидермис клевера ползучего:
1 – замыкающие клетки устьиц, 2 – околоустьичные (сопровождающие) клетки,
3 – основные клетки эпидермы

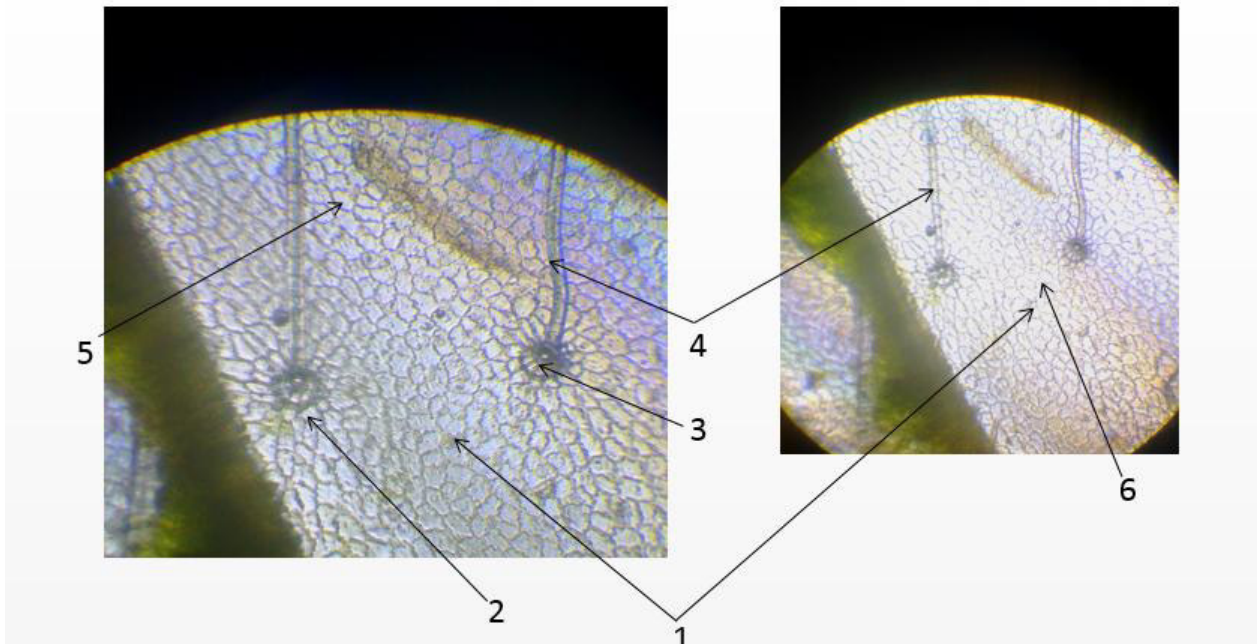


Рис. 7. Нижний эпидермис клевера лугового:
1 – замыкающие клетки устьиц, 2 – пучок околотовосковых клеток, 3 – многоклеточный валик основания трихома, 4 – кроющие волоски (трихомы) – выросты клеток эпидермы
5 – околоустьичные (сопровождающие) клетки, 6 – основные клетки эпидермы

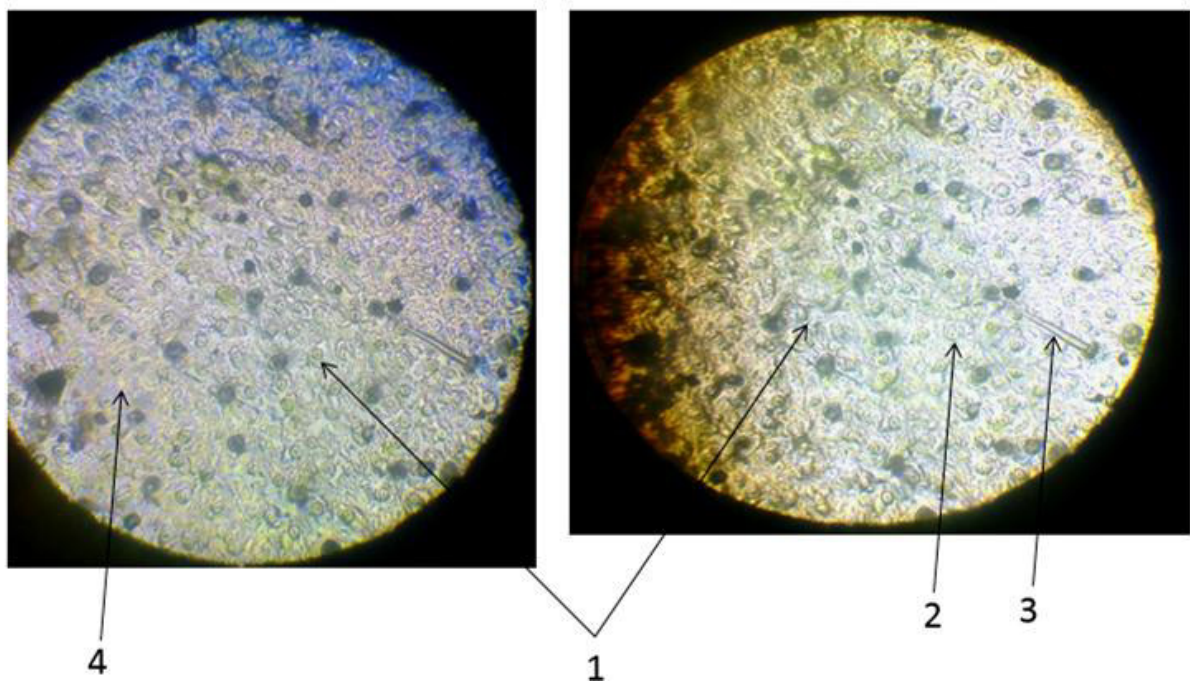


Рис. 8. Нижний эпидермис цикламены дурнишниковидной:
1 – замыкающие клетки устьиц, 2 – околоустьичные (сопровождающие) клетки,
3 – кроющие волоски (трихомы), 4 – основные клетки эпидермы

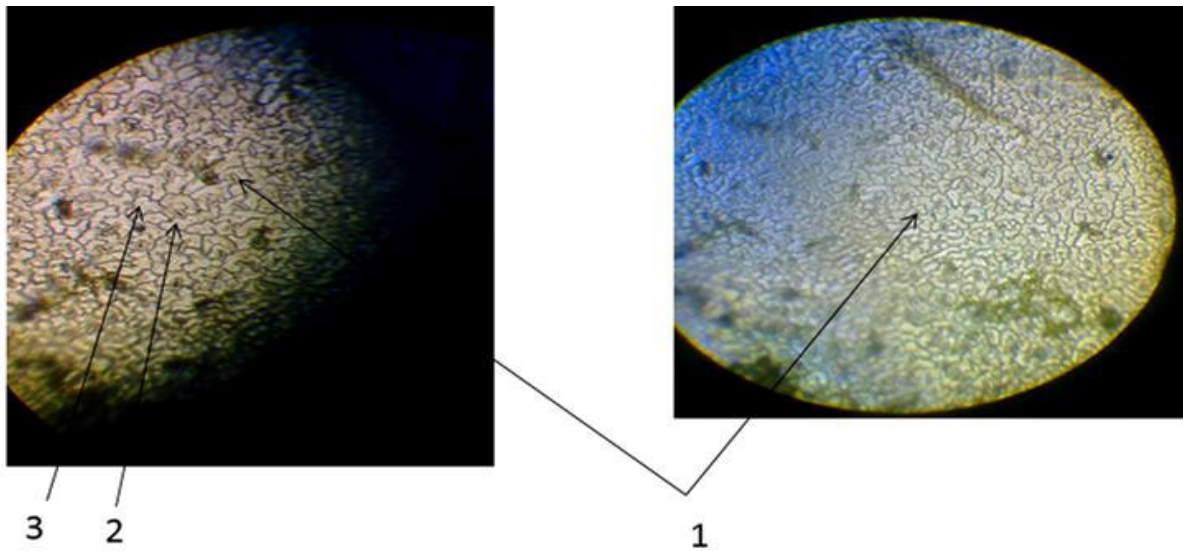


Рис. 9. Нижний эпидермис подорожника большого (на разных площадках):
1 – замыкающие клетки устьиц, 2 – околоустьичные (сопровождающие) клетки
3 – основные клетки эпидермы

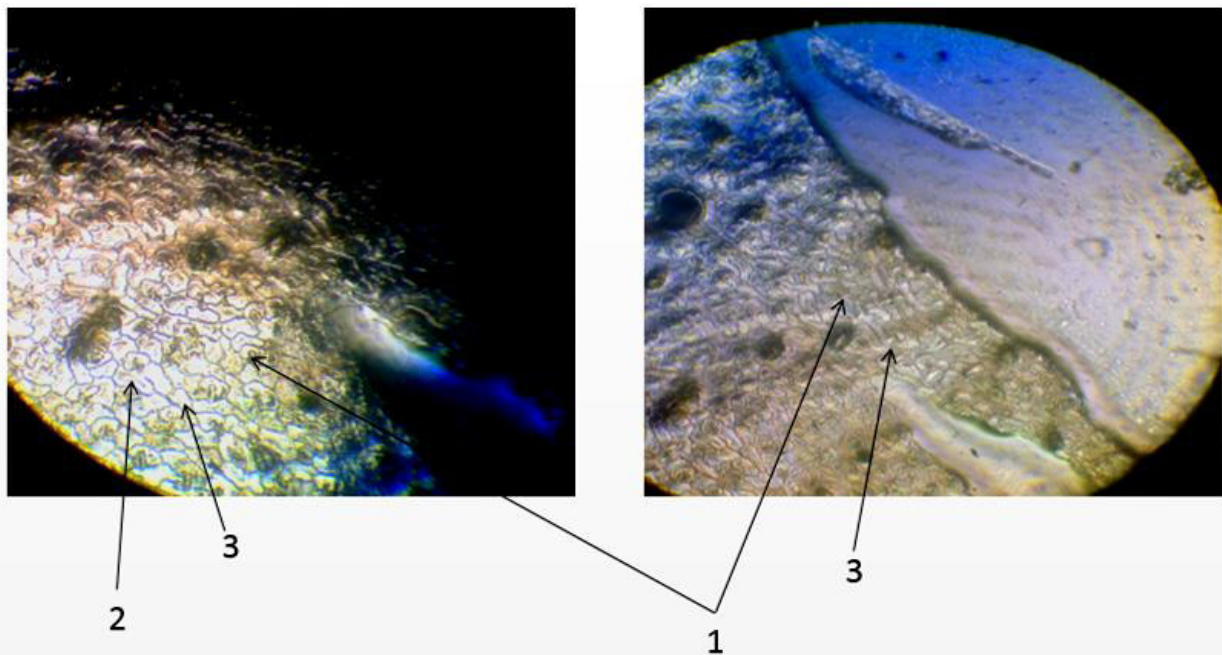


Рис. 10. Нижний эпидермис подорожника большого (на разных площадках):
1 – замыкающие клетки устьиц, 2 – околоустьичные (сопровождающие) клетки,
3 – основные клетки эпидермы

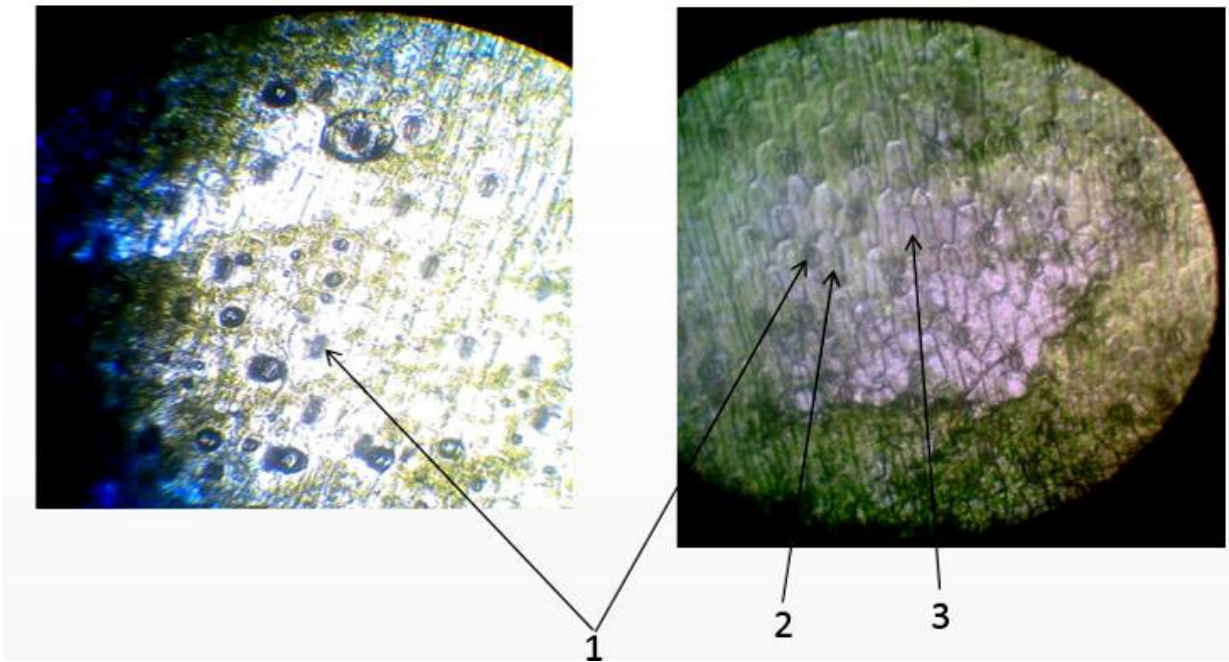


Рис. 11. Нижний эпидермис эспарцета лекарственного:
1 – замыкающие клетки устьиц, 2 – околоустьичные (сопровождающие) клетки,
3 – основные клетки эпидермы

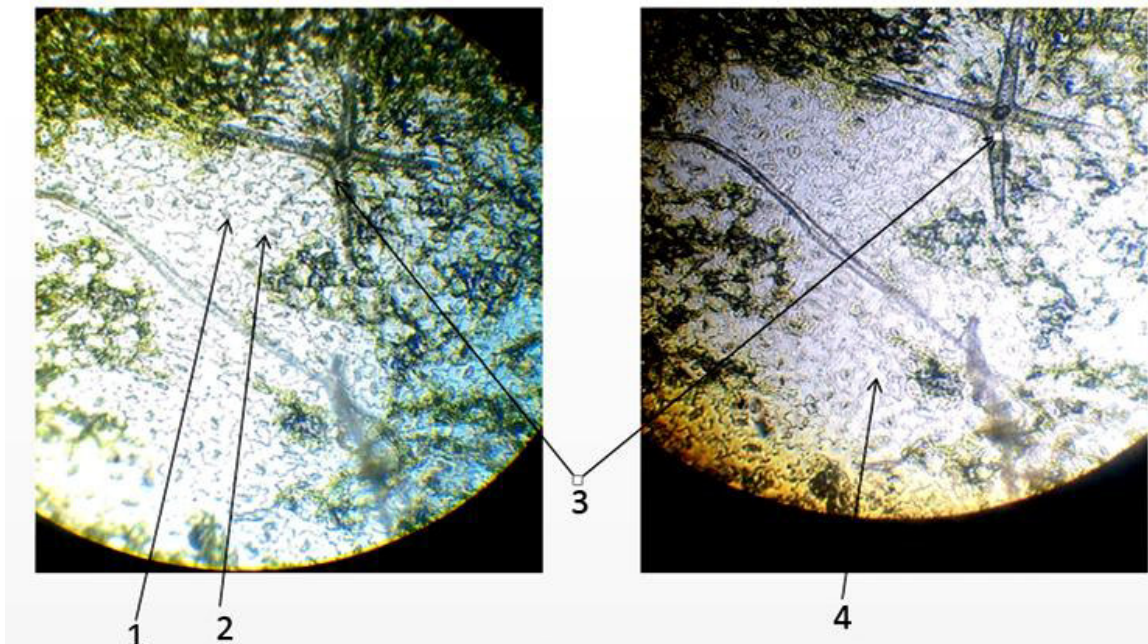


Рис. 12. Нижний эпидермис пастушьей сумки:
1 – замыкающие клетки устьиц, 2 – околоустьичные (сопровождающие) клетки,
3 – многоклеточные звездообразные кроющие волоски (трихомы) нижнего эпидермиса,
4 – основные клетки эпидермы

Выводы. В результате исследования, анализа флоры (проведение рекогносцировочного исследования, ботанического описания видов и выявле-

ния спектра жизненных форм установлено, что в спектре жизненных форм преобладают гемикриптофиты, преимущественно, корневые, лианоидные, стелющиеся травянистые виды (люцерна хмелевая и серповидная, лапчатка серебристая, горошек мышиный, клевер луговой и др.)

1. В ходе двухлетнего мониторинга состояния растительности данного биотопа определено, что антропогенная нагрузка на городские экосистемы приводит к деградации, миграции и последующему исчезновению некоторых видов (довольно динамическому) в растительных фитоценозах.

2. В результате проведения микроскопии растительных образцов (продольные срезы – нижний эпидермис через листовые пластины) для характеристики состояния ассимиляционной системы (устычного аппарата) выбранных травянистых видов растительности получены выводы, подтверждающие зависимость увеличения количества устьиц по приближению к источнику воздействия у всех исследованных видов.

Список литературы

1. Дружкина Т.А., Лебедь Л.В. Исследование биоиндикационных свойств древесных пород в городской среде / Т.А. Дружкина, Л.В. Лебедь / 2009. 82 с.

2. Захаров В.М, Яблоков А.В. Анализ морфологической изменчивости как метод оценки состояния природных популяций / Новые методы изучения почвенных животных в радиоэкологических исследованиях./ В.М. Захаров, А.В. Яблоков. М.: Наука,1985. С.176-185.

3. Илькун Г.М. Загрязнители атмосферы и растения. / Г.М. Илькун / Киев: Наук, думка, 1978. 247 с.

4. Кряжева Н.Г., Чистякова Е.К., Захарова В.М. Анализ стабильности развития берёзы повислой в условиях химического загрязнения. / Н.Г. Кряжева, Е.К. Чистякова, В.М. Захарова. / Экология, 1996, №6. С. 441-444.

5. Методические рекомендации по выполнению оценки качества среды по состоянию живых существ (оценка стабильности развития живых орга-

низмов по уровню асимметрии морфологических структур). Распоряжение Росэкологии от 16.10.2003 № 460-р.

6. Ревич Б.А. «Горячие точки» химического загрязнения окружающей среды и здоровье населения России / под ред. В.М. Захарова, Б.А. Ревич / М.: Акрополь, Общественная палата РФ, 2007. 192 с.

7. Быков Б.А. Геоботанический словарь. 2-е изд. / Б.А. Быков / Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1973. 216 с.

8. Животовский Л.А. Онтогенетические спектры, эффективная плотность и классификация популяций растений / Л.А. Животовский / Экология. 2001. №1. С. 3-7.

9. Злобин Ю.А. Структура фитопопуляции / Ю.А. Злобин / Успехи современной биологии. 1996. Т. 116, вып. 2. С. 133-146.

10. Тимонина А.К. Основные геоботанические методы изучения растительности / Под ред. / А.К. Тимонина / М.: Изд. каф. высших растений биол. ф-та Моск. ун-та, 2006. 152 с.

11. Любарский Е.Л. Ценопопуляция и фитоценоз. / Е.Л. Любарский / Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1976. 157 с.

12. Лукаткин А.С., Левин В.К., Лещанкина В.В. Полевые методы исследования растений: учеб. пособие по проведению полевых практик / [и др.]; под общ. ред. проф. А.С. Лукаткина. / А.С. Лукаткин, В.К. Левин, В.В. Лещанкина / Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2004. 160 с.

13. Келлер Э.Ф. Длина жилок и число устьиц на единицу площади листа как экологический признак / Э.Ф. Келлер / Растение и среда. 1940. Т. 1. С. 299-375.

14. Клюев Н.А. Эколого-аналитический контроль стойких химических загрязнителей в окружающей среде. / Н.А. Клюев/ Москва, 2008

15. Air pollution in metronolitan areas and motor vehicle emissions. «Environ Eng. Conf. Manag. Urben Air Quel., Melbourne, 1976.» Sydney, s.a. P. 22-28.

16. Baker A.J.M. Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals. «J. Plant. Nutr», 1981, 3, N 1-4. P. 643-654.

17. Boele C., Van Zanten B.O. De achteruitgang van de Nederlandse hunebeddenflora. «Lindbergia», 1984, 10, N3. P. 187-189.
18. Brandes D. Flora und Vegetation der Bahuhöfe Mitteleuropas. // *Phytocoenologia*, 1983, 11, N 1. P. 31-49, 97-115.
19. Brandes D. Zur Flora der Burgen im nördlichen Harzvorland. «Braunsch Naturk Sehr», 1987, 2, N 4. P. 797-801.
20. Brown L.R., Jacobson J.L. The future of urbanization: facing the ecological and economic constraints. «Worldwatch Pap», 1987, N 77. P. 51-58.
21. Bruhn J.M., Parmeter J.R., Cobb T.W. Oxidant impact on ponderosa and Jeffrey pine foliage decomposition // Proc. of symposium on effects of air pollutants on mediterranean and temperate forest ecosystems, 1980, 229 p.
22. Caiola M.G, Forni C., Albertano P. Characterization of the algal flora growing on ancient Roman frescoes. «Phycologia», 1987, 26, N 3. P. 387-396.
23. Corlett R. The naturalized flora of Singapore. // *J. Biogeogr.* 1988, 15, N 4. P. 657-663.
24. Czarnowska K. Nagromadzenie metali ciekich w glebach aglomeracji warszawskiej. // *Zesz. nauk. ORT Olsatymie Rol.*, 1978, N. 24. P. 47-53.
25. Czarnowska M. Phytosynthetic production of tree leaves in a city habitat // *Bull. Acad. pol. sei. biol.*, 1974, 22. P. 603-608.
26. Dässler H.G. Einfluss von Luftverunreinigungen auf die Vegetation. (Ursachen Wirkungen-Gegenmasnahmen). Jena: Gustav Fischer, 1976. 190 p.
27. Davis A.M.; Glick T.F, Urban ecosystems and island biogeography. // *Environ. Conserv.*, 1978, 5, N 4. P. 299-304.
28. Dimitrovsky K. Vliv na lesul gospodarstvi sivi oblastech hnedouhelnych reviru. *Lesn. prace.* 1965, 44, 7. P. 314-316.
29. Dongre M.M. Effect of pollutants on photosynthesis in *Clerodendrum inermis* Gaertn. *Proc. Nat. Sei. Acad.* 1976, 42, 4-5, 234-237.
30. Frioul I.L, Reuss A, Caertier P. Relationships between carbon dioxide transfer resistances and some physiological and anatomical features. In: *Environmental and biological control of photosynthesis*, 1975. P. 17-28.

31. Gbodhild D.J., Bjorkman O., Pyeiotes N.A. Chloroplast ultra structure, leaf anatomy and content of chlorophyll and soluble protein in zainforest species.- Carneg Inst. Jear. book, 1971, 1972. P. 102-107.
32. Gowin T., Goral I. Chlorophyll and pheophytin content in needles of different age of trees growing under conditions of chronic industrial pollution. // Acta Soc. bot. pol., 1977, 46, N 1. P. 151-159.
33. Granik S. Plastide structure development and inheritance //Haudbuch d. Pflanzenphysiologie, Bd.1, 1955.
34. Grodsinska K., Kazmirozakows R. Heavy metal content in the plants of Cracow. Bull. Acad. pol. sol., biol., 1977, 25, N 4. P. 227-234.
35. Haberland G. Physiological plant anatomy. Today and Tomorrow, Book Agency. New Delli, 1914.
36. Nobel P.S., Walker D.W. Structure of leaf photosynthetic tissue. // Photosynth. Mech. and Environ. // Amsterdam et.al. 1985. P. 501-536.
37. Priul I.L., Reuss A., Caertier P. Relationships between carbon dioxide transfer resistances and some physiological and anatomical features // Environmental and biological.

Reference

1. Kuzkina T. A., Lebed L. V. the Study of the properties of the tree species in the urban environment / Kuzkina T. A., Lebed L. V. / 2009. 82p.
2. Zakharov V. M., Yablokov V. analysis of morphological variability as a method of assessing the state of natural populations /New methods of studying soil animals in radioecological studies. V. M. Zakharov, A.V. Yablokov, Moscow, Nauka, 1985. P. 176-185.
3. Ilkun G. M. air Pollutants and plants. /G. M. Ilkun / Kiev: Nauk, Dumka, 1978. 247 p.
4. Kryazheva N. G., Chistyakova E. K., Zakharova V. M. Analysis of stability of development of silver birch in conditions of chemical contamination./ N. G. Kryazhe-

va, E. K. Chistyakova, V. M. Zakharov / - Ekologiya, 1996, no. 6. P. 441-444.

5. «Guidelines for the assessment of the quality of the environment on the condition of living beings (assessment of the stability of living organisms on the level of asymmetry of morphological structures)» (Order of Rosecology of 16.10.2003 № 460-p).

6. Revich B. A. «Hot spots» of chemical pollution of the environment and the health of the population of Russia / under the editorship of V. M. Zakharov. The public chamber of the Russian Federation, 2007. 192 p.

7. Bykov. Geobotanical dictionary. 2-e Izd. / B. A. Bykov / Alma-ATA: Nauka KAZ. SSR, 1973. 216 p.

8. L.A. Zhivotovsky, the Effective density and classification of plant populations, L. A. Zhivotovsky, Ecology. 2001. No. 1. P. 3-7.

9. Zlobin Yu.A. Structure of fitopolesye / Yu. a. Zlobin / Successes of modern biology. 1996. Vol. 116, vol. 2. P. 133-146.

10. Timonina A.K. Basic geobotanical methods for studying vegetation / ed. / Timonina, A. K. // M.: Izd. CFR. higher plants Biol. f-that Mosk. UN-TA, 2006. 152 p.

11. Lyubarsky E.L. Cenopopulation and phytocenosis. / E. L. Lyubarsky / Kazan: Publishing house Kazan. UN-TA, 1976. 157 p.

12. Lukatkin A.S., Levin V.K., Leschankin V.V. Field research methods of plants: proc. Handbook for implementing field practices / [et al.]; under the General editorship of Professor A.S. Lukatkin. / A.S. Lukatkin, V.K. Levin, V.V. Leschankin / Saransk: Izd-vo Morrow. UN-TA, 2004. 160 p.

13. Keller E.F. the length of the veins and the number of stomata per unit area of the sheet as an environmental characteristic / E. F. Keller / Plant and the environment. 1940. Vol.1. P. 299-375.

14. Klyuev N.Ah. Environmental-analytical control of persistent chemical pollutants in the environment. /N. Klyuev, Moscow, 2008.

15. Air pollution in metronolitan areas and motor vehicle emissions. «Environ Eng. Conf. Manag. Urben Air Quel, Melbourne, 1976». Sydney, s.a. P. 22-28.

16. Baker A.J.M. Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals. «J. Plant. Nutr», 1981, 3. N 1-4. P. 643-654.
17. Boele C., Van Zanten B.O. De achteruitgang van de Nederlandse hunebeddenflora. «Lindbergia», 1984, 10. N 3. P. 187-189.
18. Brandes D. Flora und Vegetation der Bahuhöfe Mitteleuropas. // *Phytocoenologia*, 1983, 11. N 1. P. 31-49, 97-115.
19. Brandes D. Zur Flora der Burgen im nördlichen Harzvorland. «Braunsch. Naturk. Sehr», 1987, 2. N 4. P. 797-801.
20. Brown L.R., Jacobson J.L. The future of urbanization: facing the ecological and economic constraints. «Worldwatch Pap», 1987. N 77 P. 51-58.
21. Bruhn J.M., Parmeter J.R., Cobb T.W. Oxidant impact on ponderosa and Jeffrey pine foliage decomposition // Proc. of symposium on effects of air pollutants on mediterranean and temperate forest ecosystems, 1980. 229 p.
22. Caiola M.G, Forni C., Albertano P. Characterization of the algal flora growing on ancient Roman frescoes. «Phycologia», 1987, 26, N 3. P. 387-396.
23. Corlett R. The naturalized flora of Singapore. // *J. Biogeogr.* 1988, 15, N 4. P. 657-663.
24. Czarnowska K. Nagromadzenie metali ciekich w glebach aglomeracji warszawskiej. // *Zesz. nauk. ORT Olsatymie Rol*, 1978, N. 24. P. 47-53.
25. Czarnowska M. Phytosynthetic production of tree leaves in a city habitat // *Bull. Acad. pol. sei. biol.*, 1974. P. 22, 603-608.
26. Dässler H.-G. Einfluss von Luftverunreinigungen auf die Vegetation. (Ursachen Wirkungen-Gegenmasnahmen). Jena: Gustav Fischer, 1976. 190 p.
27. Davis A.M.; Glick T.F, Urban ecosystems and island biogeography. // *Environ. Conserv*, 1978, 5, N 4. P. 299-304.
28. Dimitrovsky K. Vliv na lesul gospodarstvi sivi oblastech hnedouhelných reviru. *Lesn. prace*. 1965. P. 7, 44, 314-316.
29. Dongre M.M. Effect of pollutants on photosynthesis in *Clerodendrum inermis* Gaertn. *Proc. Nat. Sei. Acad.* 1976. P. 4-5, 42, 234-237.
30. Frioul I.L, Reuss A, Caertier P. Relationships between carbon dioxide

transfer resistances and some physiological and anatomical features. In: Environmental and biological control of photosynthesis, 1975. P. 17-28.

31. Gbodhild D.J., Bjorkman O., Pyeiotes N.A. Chloroplast ultra structure, leaf anatomy and content of chlorophyll and soluble protein in zainforest species. Carneg Inst. Jear. book, 1971, 1972. P. 102-107.

32. Gowin T., Goral I. Chlorophyll and pheophytin content in needles of different age of trees growing under conditions of chronic industrial pollution. // Acta Soc. bot. pol., 1977, 46, N 1. P. 151-159.

33. Granik S. Plastide structure development and inheritance //Haudbuch d. Pflanzenphysiologie, Bd.1, 1955.

34. Grodsinska K., Kazmirozakows R. Heavy metal content in the plants of Cracow. Bull. Acad. pol. sol., biol., 1977, 25, N 4, P. 227-234.

35. Haberland G. Physiologocal plant anatomy. Today and Tomorrow, Book Agency. New Delli, 1914.

36. Nobel P.S., Walker D.W. Structure of leaf photosynthetic tissue. // Photosynth. Mech. and Environ. // Amsterdam et.al. 1985. 501-536.

37. Priul I.L., Reuss A., Caertier P. Relationships between carbon dioxide transfer resistances and some physiological and anatomical features //Environmental and biological

Головина Виктория Сергеевна – студентка группы М-91 1-го курса магистратуры строительного-технологического факультета, Воронежского государственного технического университета

УДК 543.4:691

ПРОБЛЕМА ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ И БОРЬБЫ С ЭВТРОФИКАЦИЕЙ В ВОДОЕМАХ

Д.И. Шуваев¹, О.Б. Кукина^{1}, М.С. Букша²*

*¹Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

*²Воронежский государственный медицинский университет
им. Н.Н. Бурденко, Российская Федерация, 394036, г. Воронеж,
ул. Студенческая, д. 10*

^{1}Адрес для переписки: Кукина Ольга Борисовна, E-mail: robi57@mail.ru*

Данная статья затрагивает тему эвтрофикации водоемов: указаны причины ее возникновения, опасность как для флоры и фауны водоема, так и для человека в принципе. Приведены зафиксированные случаи причинения ущерба человеку или его хозяйственной деятельности «цветением» воды. Также указаны способы предотвращения эвтрофикации и борьбы с ней. Рассмотрены несколько известных патентов. Протестированы такие способы борьбы, как обработка водоема сокринитом, переселение активного ила, внесение биопрепарата «Стартовые бактерии Bio kick fresh», а также испытан новый препарат Микрозим™ Понд Трит. Местом тестирования являлись пруды Зброшенный (сокринит), Безымянный (активный ил), Пугачевский (Bio kick fresh) и Колхозный (Микрозим). На основе результатов тестирования предложены свои методы очищения заросших водоемов.

Ключевые слова: водоём, водоросли, кислород, «цветение» воды, органические вещества, разложение, цианобактерии, эвтрофикация

THE PROBLEM OF PREVENTING AND COMBATING EUTROPHICATION IN RESERVOIRS

I.D. Shuvaev¹, O.B. Kukina^{1}, M.S. Buksha²*

¹*Voronezh State Technical University, Russian Federation,*

394006, Voronezh, ul. 20-letii Oktiabria, 84

²*Voronezh state medical university of N.N. Burdenko,*

Russian Federations, 394036, Voronezh, Studencheskaya St., 10

¹**Corresponding author: Olga B. Kukina, E-mail: robi57@mail.ru*

This article deals with the topic of eutrophication of water bodies: the reasons for its occurrence, the danger for the flora and fauna of the reservoir, and for humans in principle. The recorded cases of causing damage to a person or his economic activity by "flowering" of water are given. The methods of prevention and control of eutrophication are also indicated. Several well-known patents are considered. Tested such methods of struggle, such as the treatment of water cocinita, migration of activated sludge, introduction of a biological product "Bio Starter bacteria kick fresh" and also tested a new drug Mikrozim^o pond Street. The test place was the Abandoned ponds (screen), Unnamed (activated sludge), Pugachev (Biokick fresh), and co (Mikrozim). Based on the test results, the authors propose their own methods of purification of overgrown ponds.

Keywords: water body, algae, oxygen, "flowering" of water, organic matter, decomposition, cyanobacteria, eutrophication

Введение. Проблема с «цветущими» водоемами существует ни одно десятилетие. Не теряет она актуальности и в наше время. «Цветут» водоемы из-за чрезмерного скопления в них синезеленых водорослей – очень древних организмов, широко распространенных по всему земному шару от ледников до морской среды [1]. В период «цветения» в водоеме падает кислородная продуктивность клеток, усиливаются процессы разложения, идущие с поглощением кислорода, накапливаются органические вещества и продукты их распада, некоторые виды водорослей начинают производить токсины, опасные для жизни. В результате избыточного «цветения» возникает биологическое загрязнение водоемов, ухудшение качества воды – эвтрофикация. Появляется опасность, как для обитателей водоема, так и для окружающей среды

и человека в принципе [2]. В связи с этим стоит задача: найти действенный способ предотвращения чрезмерного «цветения» и очистить водоем, чтобы избежать неприятных последствий.

Опасность эвтрофикации водоемов

Рыбные заморы. Рыбный замор – массовая гибель рыбы и её мальков в водоемах от кислородного голодания. Может привести к опустошению и обесцениванию водоемов, ограничению видов разводимой рыбы [3].

Различают зимние (январь – апрель) и летние (июль – август) заморы.

Зимние заморы. Накопившаяся в воде за теплые периоды органика – листья, ветки, хвоя, трупы животных – разлагается, расходуя значительную долю растворившегося кислорода и выделяя углекислый газ. Источников пополнения запаса кислорода нет – сформировавшийся на поверхности водоема ледовой покров прерывает контакт воды с солнечным светом.

Летние заморы происходят из-за чрезмерного зарастания водоема водорослями. Жабры рыб забиваются, из-за повышения температуры снижается растворимость кислорода в воде. Размножившаяся в верхних слоях воды зелень снижает ее прозрачность и глубину проникновения солнечных лучей, что приводит к гибели донных растений от недостатка света. С гибелью растений происходит гибель организмов, обитавших в них. После, разросшиеся водоросли, имея наибольшую суммарную поверхность тела, постепенно поглощают весь кислород. Это приводит к гибели остальных организмов, обитающих в этих горизонтах.

Вымирания водоемов. Погибшие организмы со временем опускаются с верхних пластов на дно, к останкам растительности, и начинают разлагаться. Процесс разложения, как говорилось выше, расходует большое количество кислорода. Таким образом, возникает кислородный дисбаланс, который приводит к гибели донной и придонной фауны (аналогичное явление – зимний замор). Затем, в донном грунте, лишенном кислорода, идет анаэробный рас-

пад отмерших организмов. Образуются фенолы, сероводород, «парниковый газ». В результате процесс эвтрофикации уничтожает большую часть флоры и фауны водоема, ухудшает санитарно-гигиенические качества, практически полностью разрушает его экосистему. Основным показателем загрязнения воды является наличие таких выделяемых водорослями токсинов, как геосмин (придает неприятный сильно землистый запах) и альготоксины (делают воду ядовитой). Кроме того – эти токсины выделяются в воздух.

Стоит отметить, что влияние окружающей среды на производство самих токсинов оспаривается. Цветение в одном и том же водоеме из года в год может быть как токсичным, так и нет [4].

Опасность для человека. Яды, содержащиеся в заросших водоемах, опасны и для человека. Они вызывают раздражение кожи, слизистой глаза, носа, могут спровоцировать печеночную, почечную или легочную недостаточность, удушье. При отравлении организма симптомами являются: тошнота, боли в желудке, спазмы кишечника, рвота, понос, головная боль, боли в мышцах и суставах. Отравление так же чревато раковыми новообразованиями и циррозами.

Цианотоксины, вызывающие отравление, были названы по синдромам отравления. Но большая их часть делится на:

1) Гепатоксины – вызывают разрыв структуры печени, провоцирует разложение почек, селезенки, сердца и других органов.

2) Нейротоксины – действуют на центральную мышечную систему. Вызывают паралич дыхательных мышц [1].

Токсины устойчивы, при хлорировании не разрушаются. Могут поступать в организм человека при употреблении молока или мяса животных [5].

Авторы статьи [6] отмечают, что для предотвращения отравления человека цветущей водой стоит обращать внимание на случаи заболеваний и гибели собак, рыб и домашнего скота, вести наблюдение за окружающей средой и здоровьем животных – это может сообщить о надвигающихся рисках.

Первые случаи отравления «цветущей» водой зафиксированы в 1793 году. Капитан Георг Ванкувер, высадившись в Колумбии, отметил, что некоторые племена индейцев не употребляют моллюсков, когда вода приобретает позеленевший оттенок. Первая же публикация относится к 1878 году – в журнале «Nature» опубликовали статью, сообщающую о массовой гибели лошадей, свиней и собак после употребления токсичной воды. Затем, в 1997 году, в городе Каруару (Бразилия), после потребления воды из местного водохранилища умерло 60 человек, ещё 68 тяжело заболело [5].

Расположенное на юго-западе Шотландии озеро Soulseat loch, в честь которого в 1175 г. Жившие на берегу, монахи назвали свою резиденцию «Монастырь зеленого озера». В 1994 г. От отравления токсичной водой погибло несколько голов скота. По словам местных фермеров, озеро «цветет» ежегодно [7].

Расположенное на севере Греции озеро Корония. За последние 20 лет его объем значительно уменьшился, при этом резко сократилась площадь поверхности и максимальная глубина. В 1970-х годах озеро занимало площадь 46,2 км² и имело максимальную глубину 8 м. С тех пор активизация сельскохозяйственной и промышленной деятельности в окрестностях озера, а также продолжительные периоды засухи привели к острой нехватке воды. В 1995 году площадь поверхности озера составляла 30 км² и максимальная глубина 1 м. Летом 2002 года озеро полностью высохло. В начале 2003 года в озере вновь начала скапливаться вода, максимальная глубина в исследуемый период составила около 0,9 м [8].

Присутствие токсичных цианобактерий и микроцистинов в воде источников питьевой воды является широко распространенным явлением в США [9].

В наши дни приходит порядка 150 тысяч сообщений об отравлении людей морепродуктами, содержащими токсины синезеленых водорослей [5].

Автор статьи [7] цитирует Кевина Селлнера – ученого, директора исследовательского консорциума Chesapeake: «По всему побережью мирового

океана все чаще поступают сообщения о наблюдении вредного цветения водорослей...». «Эти события несут за собой серьезные последствия для прибрежных ресурсов, местной экономики и здравоохранения». «Некоторые разновидности водорослей повторяются в одних и тех же географических регионах каждый год, в то время, как другие появляются эпизодично, что приводит к гибели местных рыб, моллюсков, млекопитающих и птиц.»

Однако – пишет автор – только около пятидесяти видов водорослей являются производителями токсинов. Другие водоросли влияют на организмы косвенно – изменяют местные условия окружающей среды.

В связи с этим возникает проблема: как предотвратить чрезмерное «цветение» и очистить водоем, чтобы избежать неприятных последствий?

Методы борьбы с эвтрофикацией водоемов

Для лечения заросших водоемов в настоящее время широко используются четыре основных метода: Химикаты, аэрация, смешивание и ультразвук.

Использование химикатов. Метод заключается в обработке воды разнообразными добавками. Средства, используемые против водорослей, называются альгицидами. Представляют они собой, как правило, соединения на основе меди, такие как сульфат меди, хелатные комплексы меди или химический Эндоталл. Использовать альгициды следует осторожно, поскольку они могут привести к разрыву клеток водорослей, что может привести к выбросу внутриклеточных токсинов в водоем. Быстрый распад цветения водорослей может привести к выделению в воду высокой концентрации водорослевых токсинов. Кроме того, серьезным фактором, который необходимо учитывать, является потенциальное долгосрочное воздействие химических веществ на экологический баланс всего озера.

Аэрация используется для повышения уровня кислорода в воде. Является экологически чистым методом для поддержания и омоложения водо-

емов. По сути – это растворение активных молекул кислорода в толще воды. Аэрация бывает естественной и искусственной.

Естественная аэрация – это продукт непрерывного движения воды в водоеме: вода поднимается на поверхность, вступает в контакт с воздухом и насыщается кислородом

Искусственная аэрация может быть как химической, так и механической. Оба этих метода по-своему эффективны.

Химическая аэрация основана на внесении в водоем особых реагентов, которые при взаимодействии с водой выделяют молекулы кислорода. В настоящее время широкое распространение получили такие соединения как перекись водорода (H_2O_2), перексид кальция (CaO_2) и перманганат калия ($KMnO_4$, который еще называют марганцовкой).

Механическая аэрация основана на использовании устройств. «Двигать» воду можно различными приспособлениями: начиная от самодельных ветряков и заканчивая мощными насосами с аэрационными насадками.

Недостатками данной технологии являются высокие затраты на техническое обслуживание (трудозатраты) и энергопотребление. В виду того что газировка не убивает водоросли сразу, эффективность этой технологии против водорослей всегда не уверена.

Смешивание. Основной функцией смесителей в резервуаре является дестратификация, которая представляет собой процесс, в котором вода смешивается для устранения стратифицированных слоев (Эпилимнион, Металлимнион, Гиполимнион) и делает его менее благоприятным для роста водорослей в определенных слоях. Чтобы эффективно контролировать водоросли, обычно рекомендуется циркулировать Эпилимнион и Металлимнион, чтобы сохранить железо, марганец и аноксические запахи, которые обычно происходят в Гиполимнионном слое вдали от поверхностных вод. Недостатком этого метода является требовательность к обслуживанию.

Ультразвук – это звуковые волны с частотами, превышающими верхний предел слышимости человека (22 кГц). На определенных частотах эти

звуковые волны могут использоваться для контроля роста водорослей.

Цианобактерии используют газовые пузырьки для регулирования плавучести и глубины. В течение дня водоросли фотосинтезируют в верхнем слое, используя углекислый газ и растворенные питательные вещества из окружающей воды для производства кислорода и полисахаридов. Ночью клетки цианобактерий опорожняют их вакуоль для того чтобы опуститься на дно, а затем использовать кислород и питательные вещества, чтобы произвести биомассу.

Ультразвуковые волны создают звуковой слой в верхнем слое воды. Звуковой слой оказывает непосредственное влияние на плавучесть водорослей. Клетки водорослей опустятся на дно и не смогут фотосинтезировать и в конечном итоге умрут из-за недостатка света [10-11].

Имеется способ, где предусмотрено использование для альголизации (введения в водоём одного вида или нескольких видов водорослей) одноклеточной зеленой водоросли *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111. Отличается от остальных подобных способов тем, что альголизацию водоемов дополнительно проводят в весенний период – дважды в первую фазу весны: марте-апреле при ледоставе - после вскрытия льда и при прогреве верхнего, во вторую фазу: при достижении средней по глубине температуры воды в водоеме 5-10°C, и в летний период – ежемесячно. В качестве альголизанта используют суспензию штамма *Chlorella vulgaris* ИФР № С-111 [2].

Есть способ, который так же предусматривает использование для альголизации одноклеточной зеленой водоросли *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111. Смысл заключается в том, что альголизацию проводят после сбора синезеленых водорослей, который проводят в определенный период их развития, а именно по окончании фазы логарифмического роста – наступлении фазы линейного роста в утренние часы с 4 до 6 ч, при этом дополнительно проводят искусственную аэрацию: биологическую – в зимний период, при ледоставе, путем очищения льда от снега от 1/3 до 50 % площади водоема без повреждения ледового покрова, гидромеханическую – в зимний период, при отсут-

ствии ледостава и весной с интервалом 3-4 недели, гидромеханическую аэрацию проводят в количестве не менее двух раз [12].

Существует способ, предусматривающий использование штамма бактерий *Brevibacillus laterosporus* ВКПМ В-9405, выведенного путем многоступенчатой селекции из природного штамма *Brevibacillus laterosporus* ВКПМ В-8287. Задача штамма – подавлять и предотвращать развитие микроскопических водорослей, а также разрушать образованные микроскопическими водорослями трехмерные структуры, покрывающие водную поверхность. Представляют собой грамположительные подвижные палочки, перитрихи. Не образуют цепочек. Хорошо спорулируют на жидких и твердых питательных средах. Культивируют штамм в стандартных условиях, в качалочных колбах Эрленмейера в жидкой питательной среде [13].

Объекты и методы исследований

В ходе эксперимента были использованы следующие методы очищения водоемов:

- а) обработка прудов сокирнитом.
- б) внесение биологического препарата «Микрозим(tm) Понд Трит».
- в) интродукция в пруды работоспособного активного ила.
- г) внесение биопрепарата для очистки водоемов «Стартовые бактерии Bio Kick fresh».

Для проведения эксперимента выбрали 4 пруда, в которых концентрация аммонийного азота была примерно одинаковой. При проведении эксперимента учитывалась площадь и максимальная глубина прудов (данные исследования учащихся предыдущих лет). Это были пруды: Зброшенний (сокирнит), Колхозний («Микрозим(tm) Понд Трит»), Безымянний (активный ил) и Пугачевский («Стартовые бактерии Bio Kick fresh»).

Результаты исследований

Обработка сокирнитом. Для обработки сокирнитом выбрали самый маленький пруд, так как для обработки 1 га водоёма необходимо вносить достаточно большое количество (100 кг) сокирнита. Площадь пруда № 1, куда вносили сокирнит – 0,15 га, наибольшая глубина 2,1 м. Сокирнит вносили, передвигаясь на лодке. Следуя методике, сделали 2 разовых вброса. Внесли 20 кг сокирнита: 10 кг в апреле 2016 г, 10 кг в июне 2017.

Исследование нового биопрепарата Микрозим(tm) Понд Трит для биологической очистки и восстановления водоёмов. В апреле, передвигаясь в плоскодонной лодке, мы обработали препаратом пруд № 2 (Расход биопрепарата на очистку водоема составил от 4 до 6 граммов сухой порошковой формы препарата на 1 м² водного зеркала) Препарат вносили постепенно, с разбивкой на отдельные дозы. В июне 2017 г. вброс препарата повторили.

Переселение активного ила. Данный метод уже использовался очищения озера Утиное в 2012 г. Метод оказался эффективным, он дал очень хороший результат. Живые организмы собирались методом отдельного водозачёрпывания и последующего отделения организмов от воды, что осуществлялось с помощью фильтрации, доставленной на поверхность воды через фильтр. Сбор активного ила осуществлялся в чистом не зарастающем водоёме (пруд Дальний) с высоким содержанием растворённого в воде кислорода и низким содержанием ионов аммония. В ходе реализации предыдущего проекта экспериментальным путём было доказано, что пруд дальний содержит работоспособный активный ил. В мае 2016 года было собрано 12 литров взвеси с микроорганизмами и переселено в пруд № 3. В конце июня 2017 г. переселение активного ила повторили.

Внесение биопрепарата для очистки водоемов «Стартовые бактерии Bio Kick Fresh». Препарат вносили, небольшими дозами, передвигаясь в лодке. На 10 м² зеркала воды вносили 10 мл препарата.

В апреле 2016 года в пруд № 1(пруд Заброшенный) внесли сокирнит, в пруд № 2(пруд Колхозный)-Микрозим(tm) Понд Трит, в пруд № 3 (пруд Бе-

зымянный) переселили работоспособный активный ил. В пруд № 4 (пруд Пугачёвский) внесли стартовые бактерии «Bio Kick fresh».

Для исследования эффективности действия препаратов и природного активного ила перед внесением в пруды замеры в этих водоёмах показателя рН, содержание кислорода, содержание аммонийного азота (табл. 1). Содержание кислорода определяли с помощью набора «Tetra Test O₂».

Таблица 1

Содержания аммонийного азота в прудах

Название пруда	Дата измерения и концентрация аммония в пруду			Средние показатели
	15мая 2015г.	15июня 2015г.	18июля 2015г.	
Колхозный	1,8мг/л	1,6мг/л	1,4мг/л	1,6мг/л
Пугачевский	1,5мг/л	1,4мг/л	1,1мг/л	1,3мг/л
Заброшенный	1,5мг/л	1,3мг/л	1,2мг/л	1,4мг/л
Безымянный	1,4мг/л	1,1мг/л	1мг/л	1,2мг/л

Кислотность водной среды определяли с помощью Теста TetraTest рН, (пресноводный). В пробирку с пробой воды добавляли индикатор и сравнивали с эталоном (цветной полоской). В июне – замеры этих показателей повторили (табл. 2).

Таблица 2

Содержание аммония в прудах до и после вброса препаратов в 2016 г

Концентрация аммония в мг/л		
Название пруда	До вброса препаратов, 15 апреля 2016 г. Среднее арифметическое 15 проб.	После вброса препаратов, 15 июля 2016 г. Среднее арифметическое 15 проб.
Колхозный	1,7	1,4
Пугачёвский	1,5	1
Заброшенный	1,5	0,4
Безымянный	1,3	0,9

Результаты отразили в виде диаграммы (рис. 1). Также проведено сравнение степени снижения концентрации аммония в 2015 и 2016г. Для этого построена диаграмма (рис. 2).

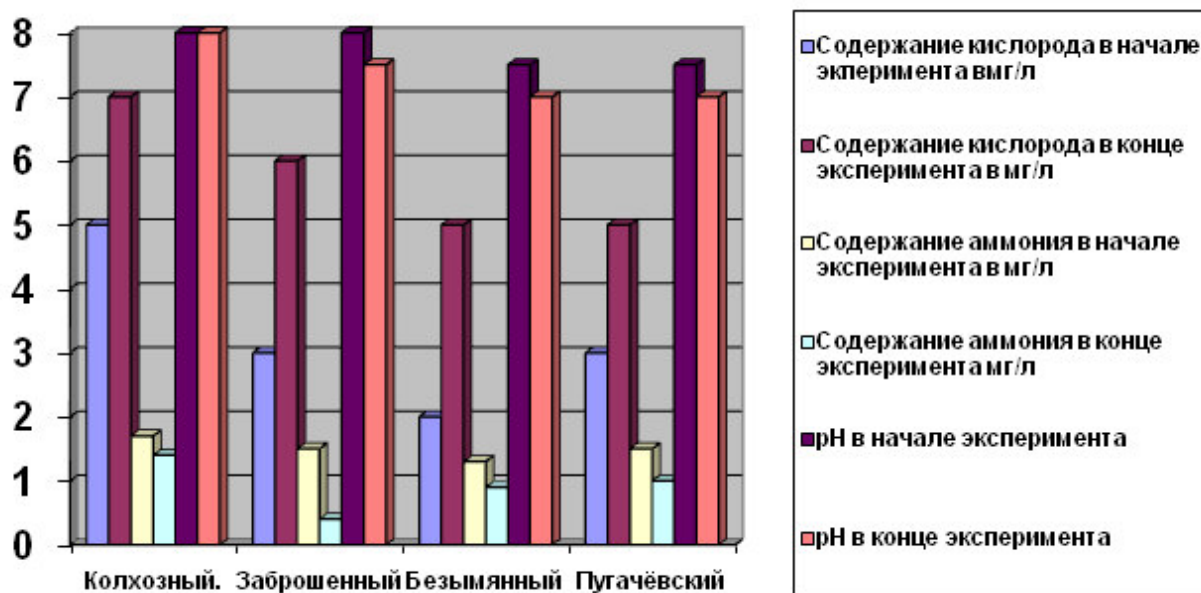


Рис. 1. Данные, полученные после 1 этапа эксперимента (первого вброса экологически чистых препаратов и переселения ила, в апреле 2016 г.)

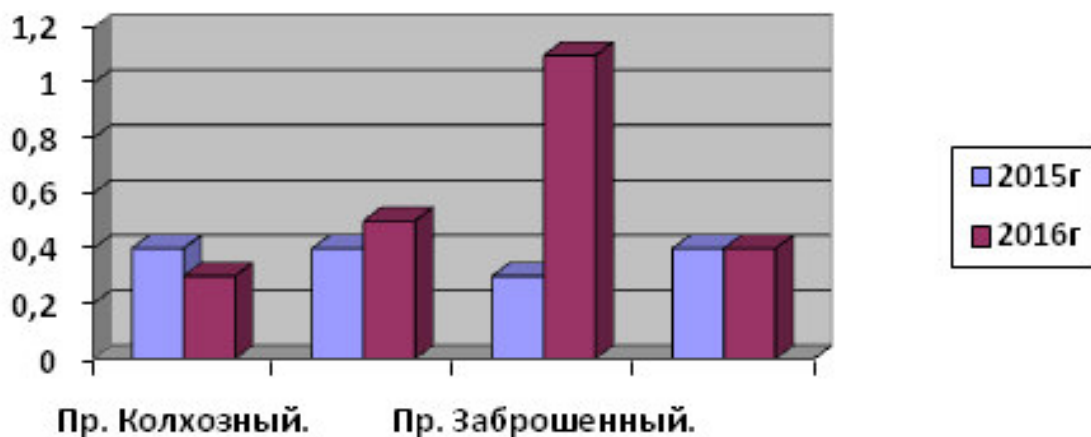


Рис. 2. Сравнительная диаграмма. Снижения концентрации с апреля по июль в 2015 г и 2016 г

В конце июня 2017 г эксперимент повторили. В водоёмы снова внесли препараты и переселили ил. Произвели контрольные замеры, в сентябре снова измерили концентрацию кислорода, аммония и рН. Результаты эксперимента: табл. 3 и рис. 3.

Содержание аммония в прудах до и после вброса препаратов в 2016 г

Название пруда	Концентрация аммония в мг/л	
	До вброса препаратов, 15июня 2017 г. Среднее арифметическое 15проб.	После вброса препаратов, 15сентября 2016 г. Среднее арифметическое 15проб.
Колхозный	1,5	0,3
Пугачёвский	1,6	0,1
Заброшенный	1,4	0,5
Безымянный	1,3	0,2

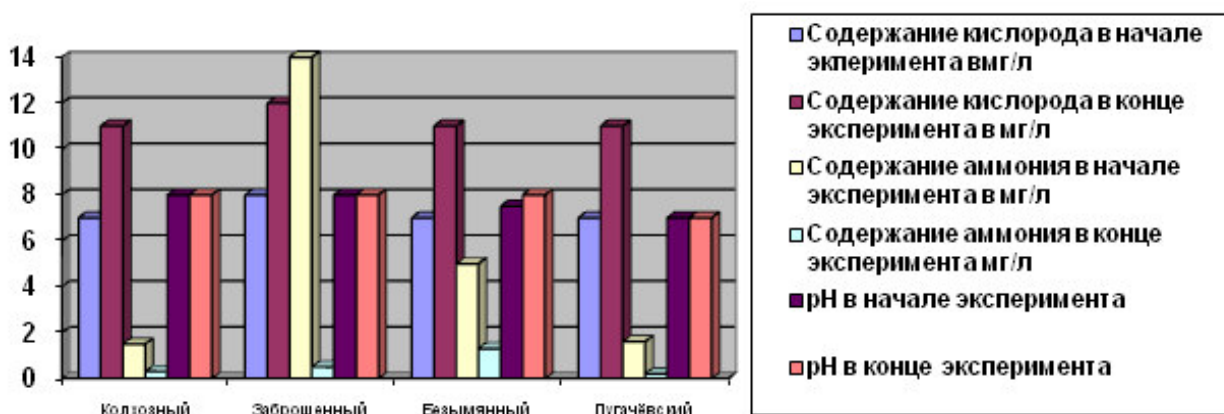


Рис. 3. Данные, полученные после 2 этапа эксперимента (второго вброса экологически чистых препаратов и переселения ила, произведённого в июне 2017 г.)

Для определения эффективности процессов сокращения аммонийного азота в прудах в 2016 и 2017 году построена сравнительная диаграмма (рис. 4) (прил. 9), которая показывает на сколько мг. изменилась концентрация аммония с апреля по июнь в 2015, 2016 и 2017 г. Сделаны выводы.

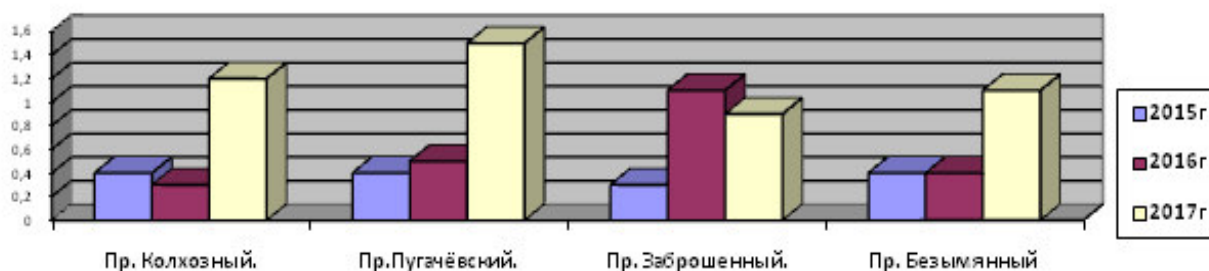


Рис. 4. Снижение концентрации аммония с апреля по июль в 2015 г., 2016 г. и 2017 г.

В период с июня по декабрь 2017 года проводились контрольные исследования рыбы, пойманной в прудах Заброшенный, Колхозный, Пугачёвский и Безымянный. Результаты обследования отражены в табл. 4.

Таблица 4

Количество больных рыб до и после эксперимента

Пруд	Количество больных рыб в % от всего улова до внесения препаратов и переселения активного ила	Количество больных рыб в % от всего улова после внесения препаратов и переселения активного ила.	
	2015 г.	2016 г.	2017 г.
Колхозный	60%	58%	30%
Заброшенный	68%	48%	45%
Безымянный	65%	60%	30%
Пугачёвский.	80%	72%	50%

В июне 2016 г. в пруд Заброшенный вносили сокирнит, в пруд Колхозный – Микрозим(tm) Понд Трит, в пруд Безымянный переселили работоспособный активный ил, в пруд Пугачёвский внесли препарат стартовые бактерии Bio Kick Fresh. Результаты измерения концентрации аммония отражены в табл. 2. Содержание аммония в пруду Колхозный снизилось на 0,4 мг. В пруду Пугачёвский аммоний снизился на 0,4 мг, в пруду Заброшенном – на 1,1 мг, в пруду Безымянном на 0,4 мг. Содержание кислорода увеличилось только в пруду Заброшенном.

Сравнение данных табл. 3 и 4 показывает: степень снижения концентрации аммония в 2016 г (вброс веществ в июне 2016 г) не отличается от степени снижения концентрации аммония в 2015 г (методы не применялись). Это позволяет сделать вывод, что вброс препаратов и переселение активного ила в июне 2016 года не дало положительного результата. Концентрация аммония снизилась за счёт естественных процессов потребления азотсодержащих веществ высшей растительностью. Сделано предположение, что микроорганизмы активного ила и бактериальных препаратов не справились с большой нагрузкой и погибли. В апреле аммоний поступает в водоёмы в

особо больших количествах, а температура воды ещё низкая, что отрицательно влияет на размножение и функции организмов нитрификаторов.

Исключение составляют показатели снижения концентрации аммония в пруду Зброшеный, куда вносили сокирнит. Здесь концентрация аммония сократилась на 1,1 мг – это хороший результат.

В 2017 году эксперимент повторили. Но препараты и активный ил внесли в середине июня, когда вода прогрелась, и поступление аммония в пруды уменьшилось. Концентрация аммония в сентябре снизилась: в пруду Колхозный на 1,2 мг, пруду Пугачёвский – на 1,5 мг, в пруду Зброшеный – на 0,9 мг, в пруду Безымянный – на 1,1 мг (табл. 3). Концентрация кислорода везде значительно повысилась. (рис. 3.) Сравнительная диаграмма № 5 (приложение 9) позволяет сделать вывод, что снижение концентрации аммония в 2017 году проходило намного эффективнее. Содержание аммония почти достигло предельно допустимых концентраций для прудов рыбохозяйственного значения.

В период с июня 2016 по октябрь 2017 года проводились контрольные исследования рыбы, пойманной в прудах Зброшеный, Колхозный, Пугачёвский и Безымянный. Результаты отражены в табл. 4. В пруду Колхозный количество больной рыбы сократилось на 30 %, в пруду Зброшенном – на 23 %, в пруду Безымянном – на 35 %, в пруду Пугачёвский на 30 %.

Тот показатель, что в улове рыбы намного меньше стало попадаться больных особей, свидетельствует об эффективности действия препаратов.

Обсуждение результатов

Таким образом, самым мало затратным методом считаем метод переселения активного ила, его целесообразно применять для очистки небольших водоёмов, так как метод трудоёмкий. Активный ил не просто снижает концентрацию аммония, но и восстанавливает процессы саморегуляции водоёмов. Наиболее доступным и эффективным для очистки водоёмов большой площади является метод, предусматривающий внесение биологического препа-

рата Микрозим(tm) Понд Трит. При внесении этого препарата в пруду также начали восстанавливаться процессы саморегуляции.

Выводы. «Цветение» водоемов – очень опасное явление, на которое нельзя закрывать глаза. Для борьбы с ним могут быть использованы самые различные методы. Предложенные нами способы отличаются низкой затратностью, лёгкостью в применении и отсутствием необходимости дополнительного использования – ежемесячного или ежесезонного. Для очищения малых водоемов эффективно показывает себя метод перенесения активного ила, для очищения больших – использование биокомпонента Микрозим™ Понд Трит.

Список литературы

1. Giliane Zanchett, Eduardo C. Oliveira-Filho. Cyanobacteria and Cyanotoxins: From Impacts on Aquatic Ecosystems and Human Health to Anticarcinogenic Effects / Toxins (Basel). 2013.

2. Способ борьбы с «цветением» воды синезелеными водорослями: пат. RU 2 370 458 Российская Федерация: C02F3/32 В.В. Мелихов, П.И. Кузнецов, М.В. Московец, В.М. Каменев, Т.В. Каренгина, М.В. Мелихова, С.В. Смирнов; патентообладатель государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт орошаемого земледелия РАСХН; заявл. 20.11.2007.

3. Замор рыбы / Электронный журнал – охота и рыбалка в России и за рубежом. 2011.

4. Melanie Kaebnick Brett A. Neilan. Ecological and molecular investigations of cyanotoxin production / FEMS Microbiology Ecology, 2001. Том: 35, выпуск: 1. С. 1-9.

5. В.И. Колмаков. Токсичное «цветение» воды континентальных водоемов: глобальная опасность и методы ликвидации / БИОКОМФОРТ.

6. E.D. Hilborn, V.R. Beasley. One health and cyanobacteria in freshwater systems: Animal illnesses and deaths are sentinel events for human health risks / *Toxins* / 2015. Том: 7, выпуск 4. С. 1374-1395.

7. Cheryl Lyn Dybas. Harmful Algal Blooms: Biosensors Provide New Ways of Detecting and Monitoring Growing Threat in Coastal Waters / *BioScience* / 2003. Том: 53, выпуск: 10. С. 918-923.

8. Maria Moustaka-Gouni, Spyros Gkelis, Kimon Pantelidakis, Evangelia Michaloudi. Plankton community structure during an ecosystem disruptive algal bloom of *Prymnesium parvum* / *Journal of Plankton Research* / 2009. Том: 31, выпуск: 3. С. 301-309.

9. David C. Szlag, James L. Sinclair, Benjamin Southwell, Judy A. Westrick. Cyanobacteria and Cyanotoxins Occurrence and Removal from Five High-Risk Conventional Treatment Drinking Water Plants / *Toxins* / 2015. С. 2198-2220.

10. *Algae Control Methods to Prevent Algal Blooms* / site LG Sonic / 2018.

11. В. Михайлюк. Аэрация водоемов: популярные способы и необходимое оборудование / *FORUMHOUSE* / 2018.

12. Способ регулирования биологического загрязнения водоемов: пат RU 2 350 570 Российская Федерация: С02F3/32 В.В. Мелихов, П.И. Кузнецов, М.В. Московец, В.М. Каменев, Т.В. Каренгина, М.В. Мелихова, С.В. Смирнов; патентообладатель государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт орошаемого земледелия РАСХН; заявл. 07.12.2007.

13. Штамм бактерий *brevibacillus laterosporus*, подавляющий и предотвращающий развитие микроскопических водорослей различных таксономических типов: пат. RU 2 323 968 Российская Федерация: С12N1/20 Р.Р. Азизбекян, Н.И. Кузнецова, Т.М. Григорьева, М.А. Николаенко, Т.А. Смирнова; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт генетики и селекции промышленных микроорганизмов» (ФГУП ГосНИИгенетика); заявл. 02.11.2006.

References

1. Giliane Zanchett, Eduardo C. Oliveira-Filho. Cyanobacteria and Cyanotoxins: From Impacts on Aquatic Ecosystems and Human Health to Anticarcinogenic Effects / Toxins (Basel) / 2013.
2. A way to combat the «flowering» of water with blue-green algae: Pat. RU 370 2 458 Russian Federation: C02F3/32 V.V. Melikhov, P.I. Kuznetsov, M.V. Moskovets, M.V. Kamenev, T.V. Karenina, M. V. Melikhova, S.V. Smirnov; the patentee state scientific institution all-Russian research Institute of irrigated agriculture of the RAAS; Appl. 20.11.2007.
3. Zamor fish / Electronic magazine-hunting and fishing in Russia and abroad. 2011.
4. Melanie Kaebernick Brett A. Neilan. Environmental and molecular investigations of cyanotoxin production / FEMS Microbiology Ecology / 2001, Volume: 35, issue: 1. P. 1-9.
5. V.I. Kolmakov. Toxic «blooms» of water in continental reservoirs: a global threat and methods of eradication / BIOKOMFORT.
6. E.D. Hilborn, V.R. Beasley. One health and cyanobacteria in freshwater systems: Animal illustrations and deaths are sentinel events for human health risks / Toxins / 2015. Volume: 7, issue 4. P. 1374-1395.
7. Cheryl Lyn Dybas. Harmonious Algal Blooms: Biosensors Provide New Ways of Detecting and Monitoring Growing Threat in Coastal Waters / BioScience / 2003. Volume: 53, issue: 10. Pp. 918-923.
8. Maria Moustaka-Gouni, Spyros Gkelis, Kimon Pantelidakis, Evangelia Michaloudi. Plankton community structure during an ecosystem disruptive algal bloom of *Prymnesium parvum* / Journal of Plankton Research / 2009. Volume: 31, issue: 3. P. 301-309.
9. David C. Szlag, James L. Sinclair, Benjamin Southwell, Judy A. Westrick. Cyanobacteria and Cyanotoxins Occurrence and Removal from Five High-Risk Conventional Treatment Drinking Water Plants / Toxins / 2015. P. 2198-2220.

10. Algae Control Methods to Prevent Algal Blooms / site LG Sonic / 018.
11. Vitaly Mikhailyuk. Aeration of reservoirs: popular methods and necessary equipment / FORUMHOUSE / 2018.
12. Method of controlling biological contamination of water reservoirs: Pat RU 2 350 570 Russian Federation: C02F3/32 V.V. Melikhov, P.I. Kuznetsov, M.V. Moskovets, M.V. Kamenev, T.V. Karenina, M.V. Melikhova, S.V. Smirnov; the patentee state scientific institution all-Russian research Institute of irrigated agriculture of the RAAS; Appl. 07.12.2007.
13. A strain of bacteria *brevibacillus laterosporus*, suppressing and preventing the development of microscopic algae of different taxonomic types: Pat. RU 323 2 968 Russian Federation: C12N1/20 R. R. Azizbekyan, N.I. Kuznetsov, T.M. Grigorieva, M.A. Nikolaenko, T.A. Smirnova; patentee: Federal state unitary enterprise «State research Institute of genetics and selection of industrial microorganisms» (FSUE Gosniigenetika); Appl. 02.11.2006.

Шуваев Дмитрий Иванович – студент строительного факультета Воронежского государственного технического университета, группа Б3131

Кукина Ольга Борисовна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Букша Максим Сергеевич – студент лечебного факультета Воронежского государственного медицинского университета им. Н.Н. Бурденко

УДК 628.168.4

**СТРУКТУРИРОВАНИЕ ВОДЫ НАНОКОНЦЕНТРАЦИЯМИ
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

А.Л. Верещагин, Ю.И. Глушкова*

*Бийский технологический институт Алтайского государственного
технического университета им. И.И. Ползунова, Российская Федерация,
659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27*

**Адрес для переписки: Верещагин А.Л. E-mail: val@bti.secna.ru*

Изучена электропроводность водных растворов лимонной, α -кетоглутаровой, янтарной, *DL*-яблочной и щавелевой кислот и их смеси в диапазоне концентраций от 10^{-1} М до 10^{-15} М. Установлено наличие двух локальных экстремумов при концентрациях в области $10^{-8} \dots 10^{-10}$ М и $10^{-12} \dots 10^{-14}$ М. Образцы этих растворов сохраняют физико-химические свойства и повышенную биологическую активность неизменными в течение 12 месяцев хранения при комнатной температуре. Ультразвуковая обработка и стерилизация не изменяет биологическую активность образцов и их электропроводность. Расчеты показали, что при концентрации менее 10^{-8} М молекулы кислот полностью превращаются в транс-изомерные дианионы: α -кетоглутарат, сукцинат, малат и оксалат и транс-изомерный трианион цитрат. Электрическое поле анионов формирует устойчивую динамическую структуру воды.

Ключевые слова: структурированная вода, лимонная, α -кетоглутаровая, янтарная, *DL*-яблочная, щавелевая кислота, электропроводность, нано- и фемтоконцентрации

**WATER STRUCTURING BY DICARBONIC ACIDS
NANOCENTRATIONS**

A.L. Vereshchagin, Yu.I. Glushkova*

**Corresponding author: Vereshchagin A.L. E-mail: val@bti.secna.ru*

The electrical conductivity of aqueous solutions of citric, α -ketoglutaric, succinic, DL-malic and oxalic acids and their mixture was studied in the concentration range from 10^{-1} M to 10^{-15} M. The presence of two local extremes at concentrations in the range of 10^{-8} ... 10^{-10} M and 10^{-12} ... 10^{-14} M. Samples of these solutions retain their physicochemical properties and increased biological activity unchanged for 12 months of storage at room temperature. Ultrasonic treatment and sterilization does not change the biological activity of the samples and their electrical conductivity. Calculations have shown that at a concentration of less than 10^{-8} M, the acid molecules are completely converted into trans-isomeric dianions: α -ketoglutarate, succinate, malate and oxalate, and trans-isomeric trianion citrate. The electric field of anions forms a stable dynamic structure of water.

Keywords: structured water, citric, α -ketoglutaric, succinic, DL-malic, oxalic acid, electrical conductivity, nano- and femto-concentration

Введение. При определении порога минимальной концентрации биологической активности детонационных наноалмазов (ДНА) было установлено, что ДНА достоверно увеличивают энергию прорастания семян до концентрации 10^{-13} г/дм³. Причиной этого явления было наличие карбоксильных групп на поверхности ДНА. Последующие исследования показали повышенную биологическую активность дикарбоновых кислот при концентрации в диапазоне от нано- до фемтоконцентраций [1], которая усиливалась в действии ультразвукового облучения [2]. Исследование природы этого эффекта методом цейтраферной компьютерной видеосъемки микроскопических объектов показало, что эти растворы обладают мембранотропным эффектом [3]. В последующих работах был установлен стимулирующий эффект этих растворов к сухим пивоваренным [4], хлебопекарным дрожжам [5] и ряду штаммов микроорганизмов [6]. При получении пшеничного солода исполь-

зование наноконцентраций водных растворов кислот цикла Кребса позволило [7] ускорить физиологические и биохимическое развитие пшеницы, повысить амилолитическую (на 23 %) и протеолитическую (на 33 %) активности солода относительно необработанного зерна, сократить процесс прорастивания пшеницы на 2 суток, получить пшеничный солод с высокими качественными и технологическими показателями. Введение в состав питательной среды для выращивания мицелия грибов *Grifola frondosa* повышало выход мицелия на 30% [8]. Также было установлено, что применение этих растворов повышает фитотоксичность N-фосфонометилглицина (гербицида сплошного действия «Раундап) от 2 до 5 раз [9], бактерицидность антибиотиков по отношению к ряду штаммов патогенных микроорганизмов на 180-200 % [6].

Так как используемые концентрации очень малы, то возникает вопрос, что является действующим началом в этих опытах – кислоты цикла Кребса в сверхмалой концентрации или вода с измененной структурой? Целью данной работы является попытка изучения физико-химической природы этого явления.

Методика проведения исследований

Все описанные результаты повышения биологической активности были получены на растворах с дистиллированной водой, поэтому в последующих исследованиях использовалась дистиллированная вода. Первоначально готовились децимолярные растворы кислот на дистиллированной воде, которые затем десяти- или стократно разбавлялись дистиллированной водой при энергичном перемешивании. Для приготовления наиболее активного базового раствора (препарата №3) использовали 5 кислот – лимонной, α -кетоглутаровой, янтарной, *DL*-яблочной и щавелевой в молярном соотношении 1:2:3:4:5 соответственно.

Определение степени диссоциации щавелевой, яблочной, лимонной, янтарной и α -кетоглутаровой кислот. Для расчета степени диссоциации ща-

велевой, яблочной, лимонной, янтарной и α -кетоглутаровой кислот, как слабых электролитов, использовалось обобщенное уравнение Оствальда следующего вида для электролитов типа 1-2 и 1-3 [10]:

$$K_d = \frac{(v^+ \alpha c^0)^{v^+} (v^- \alpha c^0)^{v^-}}{c_0(1-\alpha)}. \quad (1)$$

Решение кубических уравнений осуществлялось по методу Виета-Кардано.

Определение строения оксалат-, малат-, сукцинат-, цитрат- и 2-кетоглутарат-анионов. Для вычисления наиболее термодинамически устойчивой конфигурации анионов использовали следующие расчетные методы:

Расчет строения аниона проводился с помощью программы Chem3D Ultra 10.0 пакета программ Chem Office [11];

- геометрические размеры анионов в целом рассчитывались по программе ChemAxon химической базы данных Chem Spider [12];

- число свободновращающихся связей (характеризующих диффузионную подвижность аниона) рассчитывались по программе ACD/Labs химической базы данных Chem Spider [12].

Определение удельной электропроводности. Определение удельной электропроводности проводили на кондуктометре ЭКСПЕРТ 002 в пятикратной повторности. Погрешность прибора составила 0,032 мсм/см, погрешность опыта – до 0,040 мсм/см.

Для исследования влияния ультразвука на электропроводность и pH растворов органических кислот использовали ультразвуковую ванну УМ-4. Обработку проводили в течение 30 минут, погружая сосуды с растворами в ванну.

Определение показателя преломления проводили на цифровом рефрактометре ПЭ-5200.

Определение водородного показателя проводили на pH-метре

ЭКСПЕРТ 001, снабженным стеклянным и хлорсеребряным электродами при температуре 20 °С.

Определение кинематической вязкости проводилось в соответствии с ГОСТ 33768-2015 на вискозиметре ВПЖ-4 при температуре 20°С.

Результаты исследований и их обсуждение

Степень диссоциации щавелевой, яблочной, лимонной, янтарной и 2-кетоглутаровой кислот. Щавелевая, яблочная, лимонная, янтарная и 2-кетоглутаровая кислоты (кислоты цикла Кребса) являются слабыми электролитами, которые должны подчиняться закону разбавления Оствальда.

Результаты расчетов степени диссоциации щавелевой, яблочной, янтарной и 2-кетоглутаровой кислот по второй стадии и лимонной по третьей стадии проводились по известным значениям констант диссоциации [13] и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Степень диссоциации кислот цикла Кребса при разбавлении

Кислота	Концентрация, моль/дм ³	Степень диссоциации %
Щавелевая	10 ⁻⁹	100
	10 ⁻¹²	100
Яблочная	10 ⁻⁹	100
	10 ⁻¹²	100
Янтарная	10 ⁻⁹	100
	10 ⁻¹²	100
2-кето-глутаровая	10 ⁻⁹	100
	10 ⁻¹²	100
Лимонная	10 ⁻⁹	100
	10 ⁻¹²	100

Из представленных данных следует, что при концентрации 10⁻⁹М и менее перечисленные выше кислоты присутствуют в виде дианионов, а лимонная – в виде трианиона.

Строение оксалат-, малат-, сукцинат-, цитрат-и 2-кетоглутарат-анионов. По данным проведенных расчетов минимальной энергией обладает оксалат-анион в транс-конфигурации (см. рис. 1).

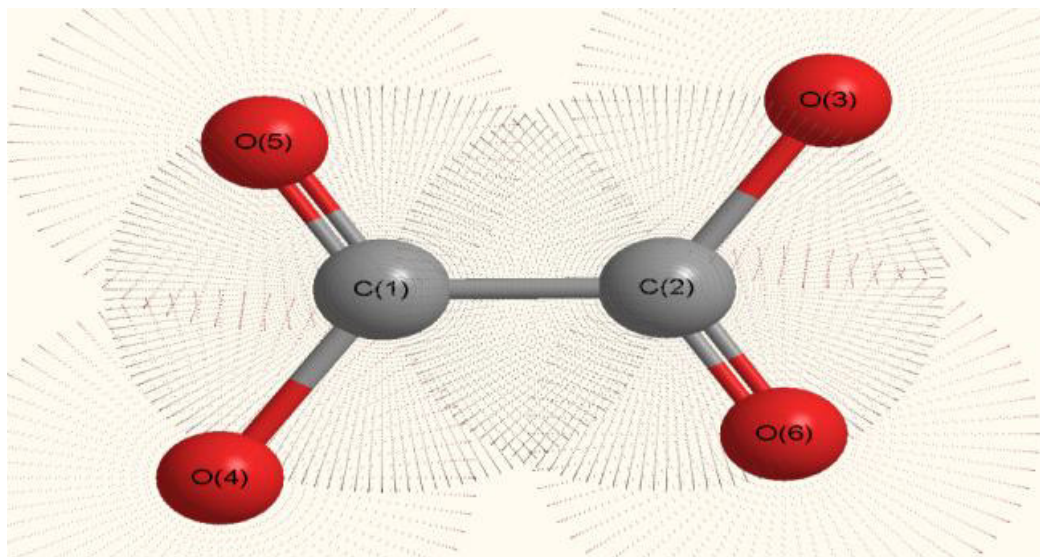


Рис. 1. Наиболее стабильная конфигурация оксалат-иона

Проведенные расчеты показали, что минимальной энергией при таком разбавлении обладают трансконфигурации малат-, сукцинат-, цитрат- и 2-кетоглутарат-анионов.

Расчетные геометрические значения анионов в трансконфигурации приведены в табл. 3.

Таблица 2

Геометрические параметры анионов кислот цикла Кребса

анион	длина, Å	ширина, Å	объем, Å ³	минимальная площадь проекции, Å ²	максимальная площадь проекции, Å ²	число свободновращающихся связей, единиц
оксалат	5.99	3.40	61.88	16.16	26.11	1
сукцинат	8.22	5.38	95.83	21.35	35.56	3
малат	8.73	3.84	88.31	17.24	36.17	2
цитрат	9.05	6.99	147.18	33.36	44.62	6
2-кетоглутарат	9.50	5.18	115.05	23.89	42.53	4

Можно предположить, что достаточно большое количество свободновращающихся связей у анионов кислот цикла Кребса обуславливает их повышенную проницаемость через клеточные мембраны, что было показано ранее [3].

Электропроводность водных растворов. В диапазоне концентраций 10^{-1} – 10^{-5} М, как для отдельных кислот, так и для их смеси были получены сходные результаты (рис. 2), как и следовало из закона разбавления Оствальда.

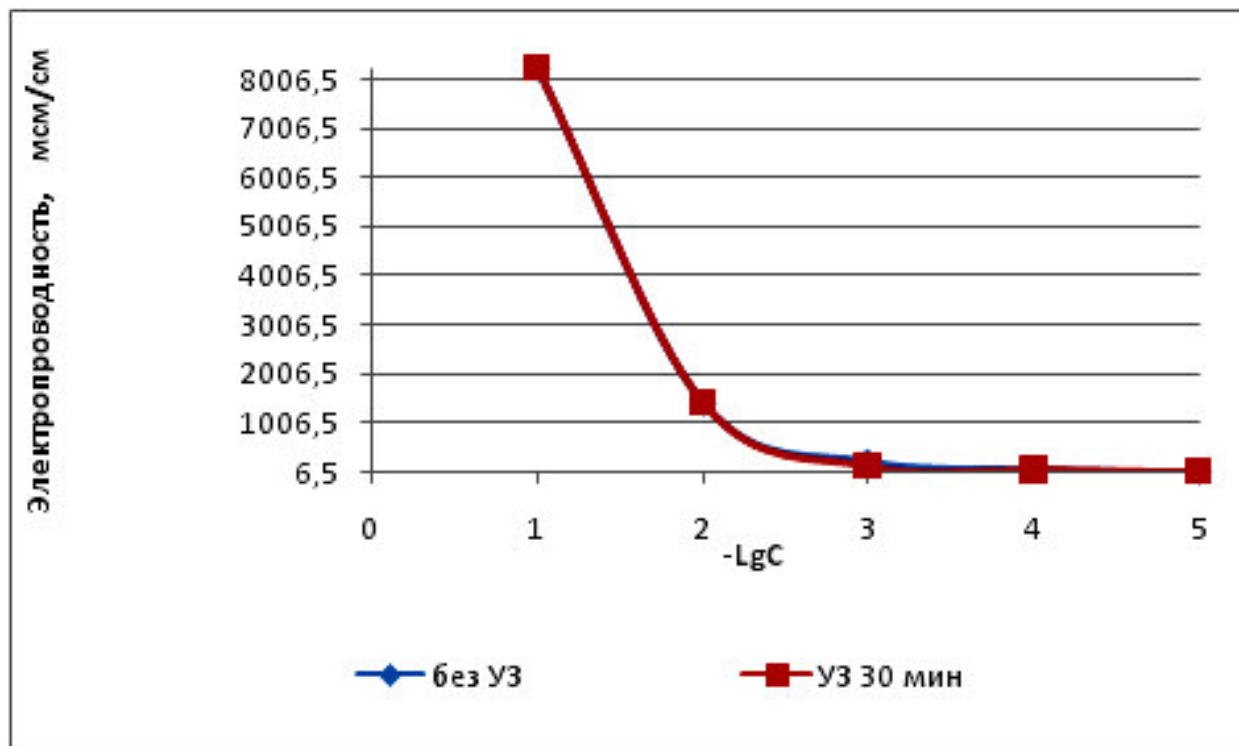
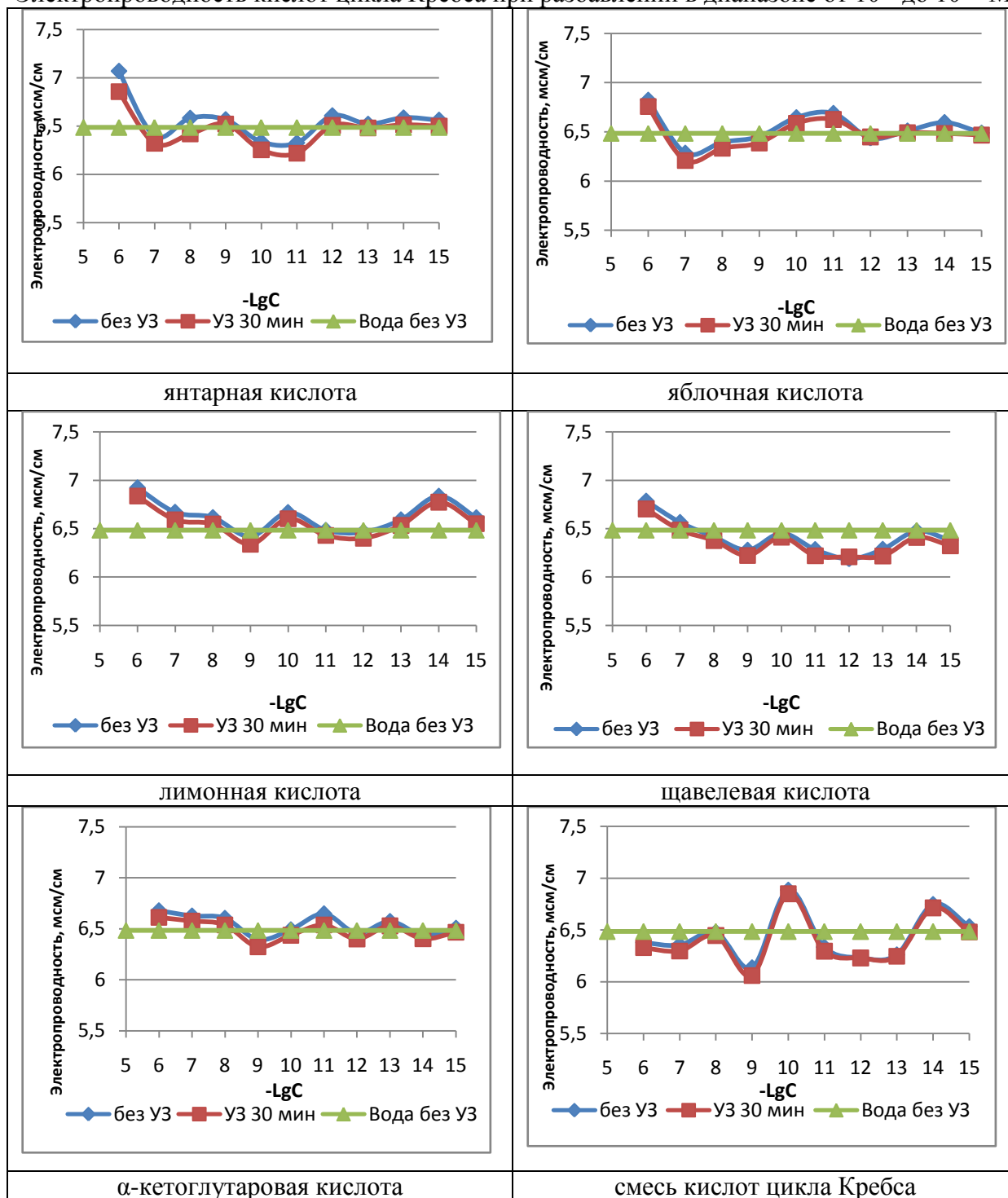


Рис. 2. Зависимость электропроводности базового раствора органических кислот от концентрации в диапазоне от 10^{-1} до 10^{-5} М

Отметим, что ультразвуковая обработка не оказывает существенного влияния на изменение электропроводности растворов органических кислот в диапазоне от 10^{-1} до 10^{-5} М.

В табл. 3 приведены кривые электропроводности индивидуальных кислот и смеси кислот в диапазоне концентраций 10^{-5} – 10^{-15} М до и после ультразвуковой обработки.

Таблица 3

Электропроводность кислот цикла Кребса при разбавлении в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-15} М

Из полученных данных следует, что ультразвуковая обработка растворов в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-15} М не изменяет электропроводность всех изученных образцов. Установлено наличие двух локальных экстремумов по электропроводности при концентрациях в области $10^{-8} \dots 10^{-10}$ М и $10^{-12} \dots 10^{-14}$ М для индивидуальных кислот и 10^{-10} М и 10^{-14} М для смеси кислот – в области повышенной биологической активности. Причем максимальный при-

рост электропроводности наблюдался для раствора из смеси кислот – 0,35 мсм/см. Наблюдаемая величина повышения – до 0,35 мсм/см – на порядок превышала погрешность прибора (0,032 мсм/см), и погрешность опыта (до 0,040 мсм/см).

Наличие экстремумов по электропроводности или о процессе образования ассоциатов в растворе при смешении кислот или об устойчивом изменении структуры воды, поскольку ни ультразвуковая обработка, ни стерилизация, которая используется в опытах с микроорганизмами, не изменяет биологическую активность этих сред.

Данное явление может быть причиной повышения фитотоксичности гербицидов при совместном применении со смесью органических кислот в сверхмалой концентрации [9].

Аналогичное поведение электропроводности (наличие минимума на кривой, при концентрации, совпадающей с биологической активностью) было описано в работе Коновалова А.И. [14] при изучении биологической активности мелафена и калиевой соли фенозана в области малых и сверхмалых концентраций. Автор заключил, что данное явление может быть связано с перестройкой структур, свойства которых фиксирует электропроводность.

Была изучено также изменение кинематической вязкости растворов янтарной кислоты при разбавлении – табл. 4.

Таблица 4

Кинематическая вязкость растворов янтарной кислоты при 20°C

Концентрация, М	Расчетное значение вязкости, мПа с
	2
10^{-1}	$1,024 \pm 0.003$
10^{-2}	$1,032 \pm 0.003$
10^{-3}	$1,000 \pm 0.004$
10^{-4}	$0,998 \pm 0.001$
10^{-5}	$1,002 \pm 0.005$
10^{-6}	$1,003 \pm 0.001$
10^{-7}	$0,987 \pm 0.001$
10^{-8}	$0,977 \pm 0.002$
10^{-9}	$0,962 \pm 0.005$
10^{-10}	$0,967 \pm 0.002$
10^{-11}	$0,983 \pm 0.001$
10^{-12}	$1,001 \pm 0.002$

Продолжение табл. 4

1	2
10^{-13}	$0,995 \pm 0.001$
10^{-14}	$0,991 \pm 0.002$
10^{-15}	$0,985 \pm 0.003$
Вода дистиллированная	$0,984 \pm 0.001$

Из представленных данных следует, что в области наноконцентраций $10^{-8} \dots 10^{-10}$ М наблюдается минимум кинематической вязкости, что можно связать с изменением структуры воды. На основании этих данных можно предположить, учитывая асимметрию анионов (табл. 5), что анионы будут располагаться параллельно друг другу вследствие сил электростатического отталкивания.

Таблица 5

Асимметрия ионов кислот цикла Кребса

анион	длина, Å	ширина, Å	степень асимметрии иона (отношение длины к ширине)
оксалат	5.99	3.40	1.76
сукцинат	8.22	5.38	1.53
малат	8.73	3.84	2.27
цитрат	9.05	6.99	1.29
2-кетоглутарат	9.50	5.18	1.83

Этим нанорастворы напоминают нематические жидкие кристаллы, но у этих кристаллов действуют силы более слабые силы межмолекулярного взаимодействия.

Жидкая вода представляет собой динамическую систему, находящуюся в непрерывном движении, поэтому различные методы получения так называемой структурированной водой не долговечны и система релаксирует возвращаясь в исходное состояние, теряя приобретенные свойства в результате того или иного воздействия.

В связи с этим представило интерес изучить стабильность физико-химических показателей и биологической активности нанораствора смеси кислот цикла Кребса. Результаты испытаний представлены в табл. 6.

Влияние хранения на физические характеристики смесь кислот цикла Кребса концентрации 10^{-9} М

Вариант	Удельная электропроводность, мСм/см	pH	Показатель преломления, η
Свежеприготовленный	5,286	6,02	1,3325
Через 3 мес.	5,279	6,06	1,3327
Через 6 мес.	5,224	6,07	1,3327
Через 9 мес.	5,284	6,10	1,3329
Через 12 мес.	5,500	6,09	1,3331

Из данных, представленных в табл. 7, следует, что при хранении раствора органических кислот в течение 12 месяцев не происходит значительных изменений показателя преломления. Удельная электропроводность и водородный показатель возрастают при хранении, с чем можно связать небольшое снижение биологической активности препарата по фитотоксичности при совместном применении с гербицидами на основе глифосата.

Отметим также, что природные источники воды содержат фульвиновые и гуминовые кислоты, которые со временем распадаются на низкомолекулярные органические кислоты, в том числе кислоты цикла Кребса. Возможно, наличие сверхмалых концентраций этих кислот в воде минеральных источников формирует их лечебные свойства.

Таким образом, были получены следующие результаты.

1. Кислоты цикла Кребса при концентрации менее 10^{-8} М полностью ионизированы, а их анионы находятся в трансформации.
2. В процессе разбавления кислот цикла Кребса в области наноконцентраций обнаружены локальные экстремумы электропроводности.
3. Биологическая активность препарата из кислот цикла Кребса сохраняется в течение года.
4. Введение в водные растворы наноконцентраций ди- и трианионов органических кислот формирует устойчивую структуру воды с повышенной биологической активностью.

Список литературы

1. Верещагин А.Л., Кропоткина В.В. Влияние сверхмалых доз интермедиатов цикла Кребса на рост и развитие ряда двудольных растений // Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2010. 94 с.
2. Верещагин А.Л., Хмелева А.Н. Влияние ультразвукового облучения и регуляторов роста на ризогенную активность растительных объектов. // Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2010. 73 с.
3. Верещагин А.Л., Нурминский В.Н., Еремина В.В., Захарьева Ю.И., Озолина Н.В., Саляев Р.К. Влияние ряда дикарбоновых кислот в сверхмалых концентрациях на барьерную функцию мембраны изолированной вакуоли // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Биология. Экология. 2013. Т. 6. № 2. С. 3-7.
4. Павлов А.А., Помозова В.А., Пермякова Л.В., Верещагин А.Л. Активация пивных дрожжей смесью органических кислот // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 5; URL: <http://www.science-education.ru/111-10553> (дата обращения: 29.10.2013).
5. Верещагин А.Л., Ерёмина В.В., Паседкина А.Н., Пастернак Ю.И., Романов А.С. Влияние кислот цикла Кребса на свойства хлебопекарных дрожжей и качество хлеба // Хлебопродукты. 2016. №7. С. 66-67.
6. Верещагин А.Л., Борина Л.Л. Регулирование численности микроорганизмов мембранотропным нанопрепаратом из интермедиатов цикла Кребса // Инновации в пищевой биотехнологии: сб. тр. Межд. симп. под общ. ред. А. Ю. Просекова; ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет». 2018. С.125-135.
7. Киселева Т.Ф., Помозова В.А., Миллер Ю.Ю., Верещагин А.Л. Совершенствование технологии пшеничного солода // Пиво и напитки. 2017. № 5. С. 10-14.
8. Минаков Д.В., Верещагин А.Л. Изучение влияния кислот цикла Кребса на выход плодовых тел ксилотрофных базидиомицетов // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности – Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции сту-

дентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. 2018. С. 447-449.

9. Верещагин, А.Л. Влияние интермедиатов цикла Кребса и физических факторов на фитотоксичность гербицидов сплошного действия [Текст] / А.Л. Верещагин, Ю.И. Глушкова;. Бийск : Изд-во Алтайского гос. технического ун-та им. И. И. Ползунова, 2017. 104 с.

10. W.F. Ostwald *Zeitschrift für physikalische Chemie* Bd.2, S.36-37, (1888).

11. Электронный ресурс ChemOffice® 10.0 from Cambridgesoft.

12. Электронный ресурс <http://www.chemspider.com/>.

13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

14. Коновалов, А. И. Физико-химическая загадка сверхмалых доз / А.И. Коновалов // Химия и жизнь – XXI век. 2009. № 2. С. 6-9.

References

1. Vereshchagin A.L., Kropotkina V.V. Vliyanie sverhmalyh doz intermediatov cikla Krebsa na rost i razvitie ryada dvudol'nyh rastenij // Bijsk: Izd-vo AltGTU, 2010. 94 p.

2. Vereshchagin A.L., Hmeleva A.N. Vliyanie ul'trazvukovogo oblucheniya i regulatorov rosta na rizogennuyu aktivnost' rastitel'nyh ob"ektov. // Bijsk: Izd-vo AltGTU, 2010. 73 p.

3. Vereshchagin A.L., Nurminskij V.N., Eremina V.V., Zahar'eva YU.I., Ozolina N.V., Salyaev R.K. Vliyanie ryada dikarbonovyh kislot v sverhmalyh koncentraciyah na bar'ernuyu funkciyu membrany izolirovannoj vakuoli // *Izvestiya Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Biologiya. Ekologiya*. 2013. T. 6. № 2. P. 3-7.

4. Pavlov A.A., Pomozova V.A., Permyakova L.V., Vereshchagin A.L. Aktivaciya pivnyh drozhzhej smes'yu organicheskikh kislot // *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2013. № 5; URL: <http://www.science-education.ru/111-10553> (data obrashcheniya: 29.10.2013).

5. Vereshchagin A.L., Eryomina V.V., Pasedkina A.N., Pasternak YU.I., Romanov A.S. Vliyanie kislot cikla Krebsa na svojstva hlebopekarnyh drozhzhej i kachestvo hleba // Hleboprodukty. 2016. №7. P. 66-67.

6. Vereshchagin A.L., Borina L.L. Regulirovanie chislennosti mikroorganizmov membranotropnym nanopreparatom iz intermediatov cikla Krebsa // Innovacii v pishchevoj biotekhnologii: sb. tr. Mezhd. simp. pod obshch. red. A. YU. Prosekova; FGBOU VO «Kemerovskij gosudarstvennyj universitet». 2018. P. 125-135.

7. Kiseleva T.F., Pomozova V.A., Miller YU.YU., Vereshchagin A.L. So-vershenstvovanie tekhnologii pshenichnogo soloda // Pivo i napitki. 2017. № 5. P. 10-14.

8. Minakov D.V., Vereshchagin A.L. Izuchenie vliyaniya kislot cikla Krebsa na vyhod plodovyh tel ksilotrofnyh bazidiomicetov // Tekhnologii i oborudovanie himicheskoy, biotekhnologicheskoy i pishchevoj promyshlennosti – Materialy XI Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii studentov, aspirantov i molodyh uchenykh s mezhdunarodnym uchastiem. 2018. P. 447-449.

9. Vereshchagin, A.L. Vliyanie intermediatov cikla Krebsa i fizicheskikh faktorov na fitotoksichnost' gerbicidov sploshnogo dejstviya [Tekst] / A.L. Vereshchagin, YU.I. Glushkova;. - Bijsk : Izd-vo Altajskogo gos. tekhnicheskogo un-ta im. I. I. Polzunova, 2017. 104 p.

10. W.F. Ostwald Zeitschrift für physikalische Chemie Bd.2, P. 36-37, (1888).

11. EHlektronnyj resurs ChemOffice® 10.0 from Cambridgesoft.

12. EHlektronnyj resurs <http://www.chemspider.com/>.

13. Lur'e YU.YU. Spravochnik po analiticheskoy himii. –M.: Himiya, 1989. 448 p.

14. Konovalov, A. I. Fiziko-himicheskaya zagadka sverhmalyh doz / A.I. Konovalov // Himiya i zhizn' – XXI vek. 2009. № 2. P. 6-9.

Верещагин Александр Леонидович – д-р хим. наук, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров Бийского технологического института (филиал)

Глушкова Юлия Ивановна – аспирантка Бийского технологического института (филиал)

УДК 666.972.16

О ВЛАГО- И МОРОЗОСТОЙКОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ПОРИЗОВАННЫХ БЕТОНОВ

Г.И. Черноусенко

*ЗАО НПО «Стройтехавтоматика», Российская Федерация,
394077, г. Воронеж, Московский проспект, 97*

Адрес для переписки: Черноусенко Григорий Иванович, E-mail: gu-sta@gu-sta.ru

Обобщен практический опыт двадцатилетнего периода активного освоения и применения пенобетонов неавтоклавного твердения в строительстве, который требует теоретического осмысления и научной интерпретации. В ходе многолетнего опытно-экспериментального строительства с использованием монолитного исполнения всех элементов зданий и сооружений из мелкозернистых поризованных бетонов различной плотности в диапазоне от 200 до 2000 кг/м³ были выявлены новые интересные технологические эффекты: высокий уровень влагостойкости и морозостойкости, малая зависимость от качества исходного сырья, превышение в несколько раз порогов расчетной прочности, высокие уровни звуко- и теплоизоляции, длительный период набора прочности, высокая адгезия к различным строительным материалам.

Ключевые слова: мелкозернистый поризованный бетон, влагостойкость, морозостойкость

ABOUT MOISTURE AND FROST RESISTANCE OF SHORT-GRAINED HORIZED CONCRETES

G.I. Chernousenko

*CJSC NPO Stroytekhavtomatika, Russian Federation,
394077, Voronezh, Moskovsky Avenue, 97*

Corresponding author: Chernousenko Grigory Ivanovich, E-mail: gu-sta@gu-sta.ru

The practical experience of the twentieth anniversary of the active development and use of non-autoclaved hardening foam concrete in construction, which requires theoretical understanding and scientific interpretation, is summarized. During many years of experimental construction using monolithic execution of all elements of buildings and structures made of fine-grained porous concrete of different density in the range from 200 to 2000 kg/m³, new interesting technological effects were revealed: high level of moisture resistance and cold resistance, low dependence on the quality of raw materials, exceeding several times the thresholds of the calculated strength, high levels of sound and heat insulation, a long period of set of strength, high adhesion to various building materials.

Keywords: fine-grained porous concrete, moisture resistance, frost resistance

Влагостойкость и морозостойкость бетонных элементов зданий и сооружений являются важнейшими эксплуатационными характеристиками. Для любого объекта они определяются на этапах проектирования с учетом природно-климатических условий и функциональных требований, контролируются в процессе возведения и последующей эксплуатации. Но реальная строительная практика показала, что многие из традиционных нормативных правил, принципов и методов в строительстве не применимы в случае использования технологий приготовления и применения, мелкозернистых поризованных бетонов.

Прежде всего, это относится к требованиям строго обеспечивать рекомендуемое водо-цементное отношение при приготовлении бетонных смесей различного состава и назначения. Оптимизацию рецептур обычных бетонов осуществляют из условия минимизации количества воды затворения и именно это должно обеспечивать расчетную прочность готовых бетонных изделий и конструкций. Нормативные документы определяют значения В/Ц в диапазоне от 0,25 до 0,6. Но автор при приготовлении своих ячеистых (поризованных) смесей ушел в диапазон В/Ц $\geq 1,0-5,0$, чего традиционная практика и теория бетоноведения в настоящее время не допускают. Прошедшие два десятилетия активного освоения и применения пенобетонов неавтоклавного твердения приблизили значение В/Ц к уровню 0,9, но при этом сертифицированный показатель морозостойкости не превышал $F = 50$ [1]. Автор

заявляет для своих смесей значение $F > 300$ и уже по этим причинам выделяет свои рецептуры (составы) в особый вид ячеистых бетонов. К тому же прочностные параметры готовых изделий и конструкций из мелкозернистых поризованных бетонов при равных плотности и расходе вяжущего существенно превышают технические параметры у продукции из обычных пенобетонов и других ячеистых материалов.

За прошедшие 20-25 лет опытно-экспериментального строительства для своих обобщений и выводов автор использует результаты лабораторных испытаний лишь для небольшого числа из нескольких сотен объектов. Дело в том, что такие испытания, во-первых, являются дорогостоящими, а во-вторых, возникали сомнения проводить испытания в организациях, в которых экспериментальную деятельность автора на реальных объектах считали авантюрной, недопустимой и не желали разделять ответственность за результаты такой деятельности. Это относилось не только к вариантам исполнения несущих конструктивных элементов из легких смесей, которые бетоноведы относят чисто к теплоизоляционным материалам. Наибольшее неприятие и скептическое отношение проявлялось к результатам монолитной заливки несущих конструкций из мелкозернистых поризованных бетонов различной плотности при пониженных и отрицательных температурах (до минус 20°C) без использования противоморозных добавок, без внешнего подогрева свежеслитых массивов и других традиционных способов ухода за бетоном. Сам факт осознанного замораживания десятков кубометров бетона на реальных объектах вызывал у ряда ученых, специалистов, рабочих, представителей заказчика и других заинтересованных лиц самый широкий набор негативных оценок и реакций. Но, несмотря на это, положительные результаты практической работы опровергали негативные прогнозы противников и скептиков и с каждым годом усиливали интерес и внимание к необычным натурным экспериментам. Но подтолкнуть ученых-бетонщиков к системному исследованию и анализу результатов фактически состоявшейся «криотехнологии» мелкозернистых поризованных бетонов до настоящего времени

не удалось. По мнению автора, накопилось достаточно «упрямых» фактов, чтобы начать изучать новые явления в бетоноведении, а также распространить понятие морозостойкости не только к готовым конструктивным элементам из бетонов, но и к стадиям приготовления смесей из исходных сырьевых компонентов, транспортировки, укладки смесей и, главное, на первые периоды процесса гидратации смесей.

Различные по плотности смеси демонстрируют отличительные особенности на замораживание по однородности структуры в глубине и на поверхности массивов, по параметрам прочности, влагопроницаемости и т. п. Нужны смелость, достаточный уровень квалификации и заинтересованность научных кругов и представителей строительного рынка, чтобы сделать данные криотехнологии в монолитном строительстве достоянием широкой производственной практики. Тем более это актуально в связи с государственными проектами освоения арктических и приполярных регионов РФ.

К необъяснимым, в строительной теории, а значит, неприменимым на практике относятся результаты исполнения фундаментов различных конструктивных решений (столбчатые, ленточные, буроналивные, плиты и др.) в диапазоне плотностей поризованных смесей $D=600-1600 \text{ кг/м}^3$. Тем более что заливка осуществлялась иногда не в один массив, а в несколько слоев. При этом автор заявляет, что гидроизоляцию фундаментов от прилегающих грунтов, даже водонасыщенных, можно не производить, объясняя это тем, что вследствие высокого В/Ц и наличия в бетоне на всех этапах гидратации в течение многих лет достаточного количества «связанной» воды, а также преобладания в объеме смесей закрытой структуры пор и минимального количества капиллярных каналов во внутренней структуре, влага извне затруднительно проникать в массив бетонных конструкций. Ни один из существующих экспериментальных объектов за весь период эксплуатации не проявил нежелательную миграцию влаги через фундаменты и другие элементы, исполненные из поризованных смесей. А среди объектов можно перечислять не только подпорные стены, чаши бассейнов, колодцевые кольца, но и многое другое [1-6].

За прошедшие годы наработано немало инновационных технических, проектно-конструкторских и технологических решений [1,3-6]. Делалось это на реальных стройплощадках в различных регионах России и Украины на доступных местных сырьевых ресурсах, в различных погодно-климатических условиях, с использованием экспериментальных технических средств и малоквалифицированных рабочих кадров. Но практически все объекты состоялись и выдерживают проверку временем эксплуатации. При этом имеет место низкий уровень материальных и трудовых затрат на возведение и отделку этих объектов.

Не имея достаточного доброжелательного отношения со стороны представителей строительной науки, автор самостоятельно пытается понять и объяснять во многом неожиданные технологические и материаловедческие эффекты, которые проявились и неоднократно воспроизводились в ходе многолетнего опытно-экспериментального строительства. В дополнение к ранее опубликованным гипотезам и моделям структурообразования мелкозернистых поризованных бетонов необходимо сформулировать новые предположения, объясняющие хотя бы некоторые из выявленных новых технологических эффектов: упругопластичные свойства несущих конструкций, протекание процессов гидратации в замерзших массивах смеси, пассивирующее действие к стальной арматуре, высокие уровни влагостойкости и морозостойкости, малая зависимость от качества исходного сырья, превышение в несколько раз порогов расчетной прочности, высокие уровни звуко- и теплоизоляции, длительные периоды набора прочности за счет реструктуризации и термодинамического резерва прочности зерен цемента, возможность оптимизации сочетания в смесях различных вяжущих (цемента, гипса, извести, полимерсиликатов, ПВА, латексов и др.), высокая адгезия к большому набору строительных материалов и многое другое.

Именно благодаря специальным воздухововлекающим добавкам и высокооборотным (около 1000 об/мин) смесителям турбулентного типа с кавитационными камерами под избыточным давлением (>1 техн. атм) удается

приготавливать смеси на различных вяжущих с требуемыми свойствами. Эти смеси, как сложные термодинамические, гидродинамические и супрамолекулярные гетерогенные системы содержащие газообразную, жидкую и твердые фазы, обладают высокой потенциальной энергией. После транспортировки и укладки смеси начинаются процессы, снижающие эту энергию. Осуществляется это в основном за счет процессов гидратации. Но в отличие от обычных бетонных смесей направление, структуру и скорость гидратации задают воздушные поры, образующиеся в условиях кавитации при участии молекул воздухововлекающей добавки ПАВ. Особую роль воздушных пузырьков следует объяснить отдельно, ведь именно ради них реализуется управляемая поризация смеси. Важно не только то, что пузырьки стабилизируются двойным электрическим слоем, они равномерно распределяются в объеме смеси, создавая устойчивую однородную структуру. Величина заряда на границе раздела фаз «конденсированная среда – воздух» определяется количеством сформировавших его молекул поверхностно-активной воздухововлекающей добавки. Автор предполагает, что воздушные поры за счет сил поверхностного натяжения приобретают форму сферического многогранника из пентагональных и гексагональных ромбоэдров фракталов воды, реализующих пропорции золотого сечения. В углах таких пор расположены молекулы воздухововлекающей добавки (гидрофильный фрагмент находится в конденсированной фазе, гидрофобный углеводородный «хвостик» – в газообразной). Толщина водной пленки у такой воздушной поры определяется размерами малых диагоналей у ромбоэдров. Благодаря такой структуре пор в процессе гидратации в пространстве между порами оптимально укладываются формирующиеся кристаллогидраты из матриц кальция, кремния, алюминия, кислорода и других химических элементов, входящих в гетерогенную дисперсную систему. Таким образом, формируется по законам самоорганизации и супрамолекулярной химии однородная, изотропная структура композитного материала.

Для получения высококачественных мелкозернистых поризованных

бетонов необходимо использовать те воздухововлекающие добавки, которые дают наименьший размер воздушного пузырька. Позитивный результат этого состоит в том, что, чем меньше диаметр пузырьков, тем выше удельная поверхность на границе раздела сред «воздух-жидкость», которая энергетически и химически активно воздействует на процесс гидратации в объеме поризованных смесей. Изложенная модель структурообразования мелкозернистых поризованных бетонов достаточно наглядно разъясняет необходимость такого большого количества воды затворения при приготовлении смесей ($V/C > 1$).

Автор данной публикации отдает себе отчет, что она носит дискуссионный характер. В тоже время, для того, чтобы разработанные им технологии получили «зеленый свет» в строительном производстве, необходимы теоретические разработки в области материаловедения, коллоидной и супрамолекулярной химии, которые могли бы объяснить наблюдаемые эффекты и позволили прогнозировать свойства материалов при варьировании технологических параметров, а, в конечном итоге, эти технологии были бы признаны на уровне нормативных документов и на законных основаниях внедрены в строительстве.

Список литературы

1. Черноусенко Г.И. Эффективные технологии малоэтажного строительства в Крыму // Крым. Стройиндустрия. Энергосбережение. 2018. №3-4(8). С. 22-23.
2. Стенина Н.Г. Вода в силикатах. // Сборник докладов на 13 Международном семинаре Азиатско-Тихоокеанской академии материаловедения. Новосибирск, 2006. Т.2. С 148-151.
3. Черноусенко Г.И. Особенности твердения поризованного мелкозернистого бетона при отрицательных температурах. Новые исследования в материаловедении и экологии // Сборник научных статей. Вып.5. СПб, 2005. С 84-87.

4. Черноусенко Г.И. Криотехнологии поризованных мелкозернистых бетонов. // Популярное бетоноведение, 2007, №2, С. 65-67.

5. Перцев В.Т., Черноусенко Г.И. Особенности рецептуры поризованных бетонов. // Технологии бетонов, 2009, №4. С. 74-75.

6. Черноусенко Г.И. Принципы конструирования, изготовления и эксплуатации смесителей для производства поризованных бетонов. // Горные, строительные, дорожные и мелиоративные машины. Всеукраинский сборник научных трудов. Вып.83. Киев, 2014. С. 55-60.

References

1. Chernousenko G. I. Effective technologies of low-rise construction in Crimea. // Crimea. Stroyindustriya. Energy saving. 2018. №3-4 (8). P. 22-23 (in Russian).

2. Stenina N. G. The water in the silicates. // Collection of papers at the 13th International seminar of the Asia-Pacific Academy of materials science. Novosibirsk, 2006. Vol.2. P. 148-151(in Russian).

3. Chernousenko G. I. features of hardening of porous fine-grained concrete at negative temperatures. New research in materials science and ecology // Collection of scientific articles. Vol.5. SPb, 2005, P. 84-87 (in Russian).

4. Chernousenko G. I. Cryotechnology of porous fine-grained concrete. // Popular concrete science, 2007, №2, P. 65-67 (in Russian).

5. Pertsev V. T., Chernousenko G. I. Features of the formulation of porous concrete. // Concrete technologies, 2009, №4, P. 74-75 (in Russian).

6. Chernousenko G. I. Principles of design, manufacture and operation of mixers for the production of porous concrete. // Mining, construction, road and land reclamation machines. All-Ukrainian collection of scientific works. Vol.83.Kyiv, 2014, P. 55-60 (in Russian).

УДК 347.77:343.46

**ДЕСЯТЬ ЛЕТ НАУЧНОМУ ЖУРНАЛУ
«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»**

О.Б. Рудаков*, В.И. Буянов, О.Б. Кукина

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84*

**Адрес для переписки: Рудаков О.Б., E-mail: robi57@mail.ru*

Статья посвящена подведению итогов 10-летнего издания научного журнала «Химия, физика и механика материалов», некоторым достигнутым показателям, проблемам и перспективам издания, его месту среди журналов, публикующих статьи по материаловедению, строительству и архитектуре. В этом году отмечается 110 лет техническому образованию в Воронежской области, выпуск 4 номера журнала приурочен к проведению научной сессии «Строительные конструкции, строительные материалы, строительная механика: проблемы развития научно-прикладных исследований и задачи подготовки кадров высшей квалификации».

Ключевые слова: научный журнал, библиометрические показатели, публикационная активность, РИНЦ

**TEN YEARS OF SCIENTIFIC JOURNAL
«CHEMISTRY, PHYSICS AND MECHANICS OF MATERIALS»**

O.B Rudakov*, V.I.Buyanov, O.B. Kukina¹

Voronezh state technical University,

Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktyabrya, d. 84

**Corresponding author: Oleg B. Rudakov, E-mail: robi57@mail.ru*

The article is devoted to summarizing the results of the 10-year edition of the scientific journal «Chemistry, physics and mechanics of materials», some of the achieved indicators, problems and prospects of the publication, its place among the journals that publish articles on materials science, construction and architecture. This year marks 110 years of technical education in the Voronezh region, the issue No 4 of the journal is dedicated to the scientific session «Construction structures, building materials, construction mechanics: problems of development of scientific and applied research and training of highly qualified personnel».

Keywords: scientific journal, bibliometric indicators, publication activity, RSCI.

В этом году отмечается 110 лет техническому образованию в Воронежской области. Выпуск 4 номера журнала приурочен к проведению научной сессии «Строительные конструкции, строительные материалы, строительная механика: проблемы развития научно-прикладных исследований и задачи подготовки кадров высшей квалификации» и к 10-летию нашего научного издания.

Научный журнал был основан в 2008 году, как одна из серий Научных вестников ВГАСУ. Первые два года он назывался «Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения». В издании стали публиковать результаты научных исследований по проблемам химии и физики строительных, а за тем и технических материалов; по вопросам химической технологии и физико-химических методов диагностики, контроля качества и безопасности материалов, применяющихся в строительстве и технике. Промышленное и гражданское строительство, архитектуру трудно отделить от вопросов техносферной и пожарной безопасности в от-

расли, от образования и инноваций в строительстве и технике. В связи с этим с 2012 по 2017 год журнал начал издаваться под расширенным названием «Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения». В 2017 году произошло объединение ВГАСУ и ВГТУ в опорный университет, необходимо было изменить учредителя и издателя журнала, предыдущие названия журнала были весьма громоздкими, издание публиковало статьи по достаточно широкому спектру тематик, прилегающих к строительству и архитектуре, и в тоже время прорисовалась своя специфика журнала, отличающая его от других научных журналов, выходящих по тематике «Строительство и архитектура», а именно, в нем получили прописку статьи, затрагивающие химические, физические и механические аспекты строительного материаловедения и технологий. Все это побудило изменить в очередной раз название журнала, он стал называться «Химия, физика и механика материалов (ХФММ)». Издание рекомендуется не только специалистам по промышленному и гражданскому строительству, материаловедам, технологам, инженерам, научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам и студентам архитектурно-строительных, но и других технических направлений.

Рассмотрим, какие позиции журнал ХФММ занимает в электронной базе цитирований РИНЦ [1]. Из более чем 3500 журналов, зарегистрированных в РИНЦ, наш журнал стабильно занимает позицию в диапазоне от 2046 до 2577. И это при всё возрастающей публикационной активности изданий, при постоянном увеличении журналов и все возрастающей конкуренции «за место под солнцем». Так, если в 2008 году журналов строительного профиля издавалось 30 названий, то к 2017 году их количество возросло до 72, почти в 2,5 раза. ХФММ в подборке по строительной тематике, заявив себя с 2011 года, в рейтинге SCIENCE INDEX находится на 50-53 месте. С одной стороны это говорит о стабильности издания, но с другой стороны можно говорить о том, что он остановился в своем развитии, и требуется редакционной

коллегии серьезно задуматься над повышением качества издания. Определенные меры уже принимаются. Так, вначале журнал выходил один раз в год, затем – 2, с 2018 года он издается 4 раза в год. Конечно, это привело к уменьшению количества статей в одном номере, но повысило оперативность издания научных статей. Оформление статей максимально приблизили к требованиям изданий, рекомендованных ВАК РФ для опубликования научных трудов, представляемых на соискание кандидатских и докторских работ. Это одна из прагматических целей издания, которую можно достичь, только кардинально улучшив качество публикаций.

О качестве публикаций можно судить по ряду библиометрических показателей – импакт-фактору, индексу Хирша, индексу Херфиндаля и др. [1-3]. Что имеет наш журнал на момент последнего обновления SCIENCE INDEX показателей журнала? За 5 лет двухлетний импакт-фактор вырос с 0,118 до 0,557 (рис. 1).

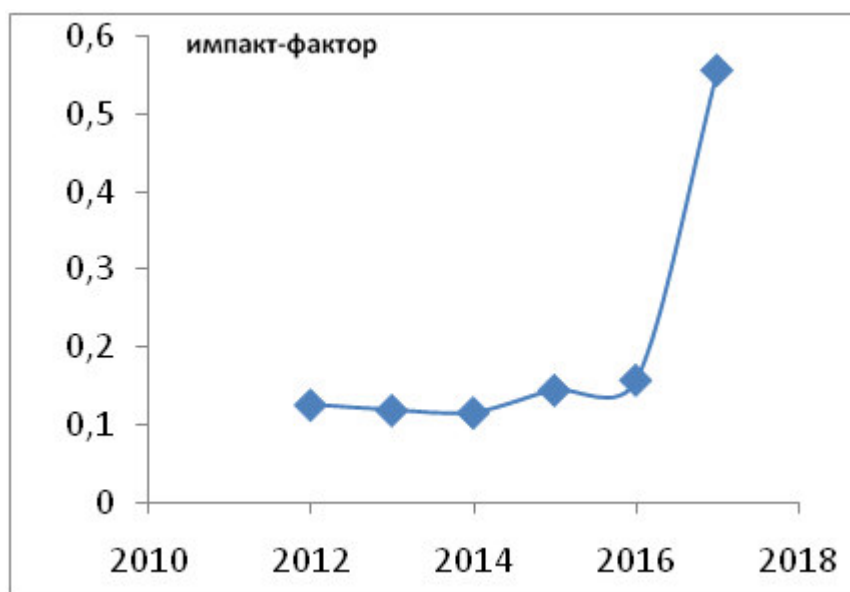


Рис. 1. Двухлетний импакт-фактор РИНЦ журнала ХФММ

Пятилетний импакт-фактор вырос с 0,087 до 0,278. Десятилетний индекс Хирша журнала равен 6. Увеличилось число просмотров (от 60 до 4500) и загрузок статей (от 14 до 780) из журнала в РИНЦ за последние годы (рис. 2).



Рис. 2. Число загрузок полнотекстовых статей ХФММ из базы данных РИНЦ

Это указывает на возрастающее внимание ученых к нашему изданию. Чем выше эти показатели, тем выше рейтинг журнала. В тоже время пятилетний индекс Херфиндаля по цитирующим журналам уменьшился с 5200 до 2847 (рис. 3), индекс Херфиндаля по организациям авторов также уменьшился с 7200 до примерно 4400.

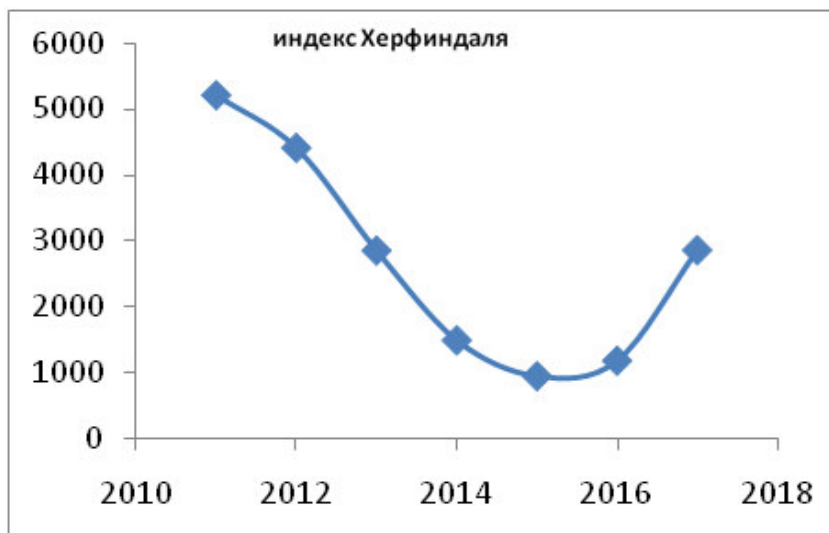


Рис. 3. Пятилетний индекс Херфиндаля для ХФММ по цитирующим журналам

Для этого показателя наихудший результат, как известно, равен 10000, т. е. имеется положительная динамика и по этим параметрам. Чтобы поднять

импакт-фактор, надо редколлегии приглашать к публикации статей авторитетных ученых, печатать больше обзорных статей по современному состоянию проблематики, освещаемой журналом, опять же повышать научный уровень публикуемых работ [1-3]. В состав редколлегии входят видные ученые, доктора наук из ведущих технических вузов страны. Хотелось бы, чтобы они, согласившись быть членами редколлегии, какие-то публикации печатали в «родном» издании, а не только в «ваковских» и иных высокорейтинговых журналах. Для понижения индекса Херфиндаля необходимо расширить «географию», а именно, публиковать в журнале статьи авторов из разных организаций, к настоящему моменту в журнале опубликованы статьи 250 авторов из 28 организаций. Наиболее активными из них являются Рудаков О.Б. (50 статей), Перцев В.Т. и Славинская Г.В. (более 20 статей каждый автор). Большинство статей – 279, это статьи авторов из ВГТУ, по 12-15 публикаций от авторов из ВГЛТУ, ВГУИТ, ВГУ. Еще одна проблема – высокий средний возраст авторов – 48-50 лет. И это не смотря на то, что мы активно приглашаем к совместным публикациям сотрудников вузов и научных организаций со студентами и аспирантами. Статистика в этом пункте лукавит. Студенты и аспиранты просто-напросто не зарегистрированы, как правило, в РИНЦ. А значит, от молодых авторов надо требовать предварительно регистрацию в электронной библиотеке РИНЦ, чтобы выправить этот показатель.

Журнал специально не ограничивает объем публикаций и количество ссылок в статьях. Вместе с тем, среднее число страниц в статье составляет 5-7, число ссылок 6-12, при этом уровень самоцитирования может достигать до 40 %. Соавторов в статье чаще всего 3. Здесь есть над, чем поработать. Три автора – это то количество, которое считается корректным практически во всех изданиях, но приветствуются статьи в моноавторстве. Как кто-то из ученых пошутил, что авторство отличается от соавторства как пение от сопения. В краткой статье сложно отразить детали эксперимента, позволяющие при необходимости попытаться воспроизвести и проверить результаты, особенно, если они отличаются высокой оригинальностью и новизной. Поэтому

хотелось бы, чтобы авторы присылали статьи, лишённые мелкотемья и не являющиеся частными и промежуточными результатами исследований. Что касается ссылок. Редколлегия рекомендует авторам, избегая самоцитирования и цитирования справочников, классических монографий и учебников, ГОСТов, ТУ, МУ, РД, СНиП и т. п. приводить ссылки из современных статей, опубликованных в высокорейтинговых журналах, особенно ценными являются цитирования из переводных академических и международных англоязычных журналов. Это привлечет к просмотру, а возможно, и цитированию статей их ХФММ. Именно поэтому в статьях необходимы англоязычные аннотации, ключевые слова и ссылки на английском языке.

Нельзя обойти проблему заимствований. Средняя доля заимствованного неавторского текста в статьях журнала за год составляет около 15 %. Это приемлемо. Журнал принимает статьи с 70 %-й степенью оригинальности текста, проверяя их в системе «Антиплагиат». Однако не обходится без неприятностей. Так в вып. №1 от 2018 г. была опубликована статья «Фазовый анализ борированной и бороцирконированной среднеуглеродистой стали» Лукина А.А., Тарханова А.К., Лукина О.А. Оказалось, что 15 лет назад Лукин А.А. с другими соавторами уже опубликовал основные результаты, отраженные в статье, в другом журнале. По словам автора, он не знал о ранее опубликованной статье. Надо сказать, что первичную статью разместили в интернет-ресурсах только летом этого года, тогда и всплыл факт дублирования. При этом степень оригинальности текста была менее 50 %. Вольно, или невольно, но данный факт расценивается как минимум, как самоплагиат со стороны одного из авторов. Публикация была отозвана 18.09.2018. Проблемы неправомерных заимствований и рекомендации по подготовке качественных статей детально рассмотрены одним из авторов статьи в работах [4-6]. Редколлегии, рецензентам необходимо повышать свою ответственность при рассмотрении возможности публикации статей. РИНЦ активно борется с низкокачественными изданиями, удаляя их из своей базы данных.

Заключение. Таким образом, можно отметить, что издание состоялось, позитивно развивается, решает возникающие перед ним проблемы, ставит перед собой амбициозные задачи, не избегает признания возникающих ошибок и принимает меры к их устранению.

Список литературы

1. Официальный сайт Научной электронной библиотеки elibrary.ru [Электронный ресурс]. Режим доступа: elibrary.ru. Проверено 23.10.2018
2. Рудаков О.Б., Сизова Е.И. Научные публикации. Качество и количество: научно-методические материалы. Воронеж. ВГАСУ, 2013. 52 с.
3. Рудаков О.Б., Жутаева Е.Н., Сизова Е.И. Стимулирование публикационной активности научно-педагогических работников: научно-методические материалы. Воронеж. ВГАСУ, 2015. 56 с.
4. Рудаков О.Б. Как подготовить качественную научную публикацию // Научный Вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2016, №12. С. 133-142.
5. Рудаков О.Б. Как правомерно избежать плагиата в научной публикации и диссертации // Научный Вестник Воронежского ГАСУ. Серия: Студент и наука, №8, 2015. с. 6-17.
6. Рудаков О.Б., Мищенко В.Я., Мироненко Н.И. Правомерное заимствование и плагиат в научной сфере: Науч.-метод. материалы. Воронежский ГАСУ. Воронеж, 2015. 45 с.

References

1. Ofitsialnyy sayt Nauchnoy elektronnoy biblioteki elibrary.ru [Elektronnyy resurs]. Rezhim dostupa: elibrary.ru. Provereno 23.10.2018.
2. Rudakov O.B., Sizova E.I. Nauchnyye publikatsii. Kachestvo i kolichest-

vo: nauchno-metodicheskiye materialy. Voronezh. VGASU. 2013. 52 p.

3. Rudakov O.B., Zhutayeva E.N., Sizova E.I. Stimulirovaniye publikatsionnoy aktivnosti nauchno-pedagogicheskikh rabotnikov: nauchno-metodicheskiye materialy. Voronezh. VGASU. 2015. 56 p.

4. Rudakov O.B. Kak podgotovit kachestvennyuyu nauchnyuyu publikatsiyu // Nauchnyy Vestnik Voronezhskogo GASU. Seriya: Fiziko-khimicheskiye problemy i vysokiye tekhnologii stroitelnogo materialovedeniya. 2016. №12. P. 133-142.

5. Rudakov O.B. Kak pravomerno izbezhat plagiata v nauchnoy publikatsii i dissertatsii // Nauchnyy Vestnik Voronezhskogo GASU. Seriya: Student i nauka. №8. 2015. P. 6-17.

6. Rudakov O.B., Mishchenko V.Ya., Mironenko N.I. Pravomernoye zaimstvovaniye i plagiat v nauchnoy sfere: Nauch.-metod. materialy. Voronezhskiy GASU. Voronezh. 2015. 45 p.

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой «Химия и химическая технология материалов» Воронежского государственного технического университета

Буянов Виктор Иванович – доцент кафедры «Техносферная и пожарная безопасность» Воронежского государственного технического университета

Кукина Ольга Борисовна – канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов» Воронежского государственного технического университета

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Гущина Е.Ю., Артамонова О.В., Еремин А.В.

Основные направления применения современных нанодобавок в технологиях дорожного строительства..... 3

ФИБРО - И ПЕНОБЕТОНЫ

Моргун В.Н., Моргун Л.В., Богатина А.Ю.

Влияние формы сырьевых компонентов на структуру пенобетонов..... 15

Белов В.В., Абрамов Д.Г.

Определение нормативных и расчетных характеристик фибробетона на местных отходах базальтовой ваты..... 28

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СЫРЬЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ

Перцев В.Т., Халилбеков Я.З., Леденев А.А.

Характеристики минеральных компонентов органоминеральных добавок для бетона, определяющие эффективность их применения 43

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Отченашенко А.И., Корнеева В.В.

Обзор композиционного материала, формой которого можно управлять с помощью света, нагревания и магнитного поля..... 55

Орлов М.А., Калинин А.Н., Кирейнов А.В., Шлыкова А.В.

Исследование физико-механических свойств базальтовых моноволокон и их реализаций в жгутах..... 74

Орлов М.А., Калинин А.Н., Селезнев В.А., Шаталов Р.Л., Улиткин Ф.Н., Поликарпова И.А., Богачев В.В., Золотаренко И.Д., Еременко В.А.

Исследование тенденций увеличения прочностных свойств композитных изделий за счет применения трехмерного армирования сухих преформ..... 94

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Спиридонов Б.А.

Влияние реверсивного импульсного тока на процесс электроосаждения кобальтовых покрытий из серноокислых электролитов..... 113

ТЕХНОСФЕРНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Головина В.С.

Метод клеточного и организменного изучения состояния растительности под действием негативного фактора для оценки экологического состояния окружающей среды..... 126

Шуваев Д.И., Кукина О.Б., Букиша М.С.

Проблема предотвращения и борьбы с эвтрофикацией в водоемах..... 149

ДИСКУССИОННАЯ ПЛОЩАДКА

Верещагин А.Л., Глушкова Ю.И.

Структурирование воды наноконцентрациями дикарбоновых кислот..... 168

Черноусенко Г.И.

О влаго- и морозостойкости мелкозернистых поризованных бетонов..... 182

НАУКОМЕТРИЯ, ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

Рудаков О.Б., Буянов В.И., Кукина О.Б.

Десять лет научному журналу «Химия, физика и механика материалов»..... 190

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

№ 4 (19), 2018

Научный журнал

В авторской редакции

Дата выхода в свет: 29.12.2018. Формат 60×84 1/8. Уч.-изд. л. 10,5. Усл. печ. л. 25,3.

Бумага писчая. Тираж 500 экз. Заказ № 322(д)

Цена свободная

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394026 Воронеж, Московский проспект, 14

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84