

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

*ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ*

Серия:

**Физико-химические проблемы
и высокие технологии
строительного материаловедения**

- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ
- ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
- МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ
- ПОЖАРНАЯ И АВАРИЙНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
- ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

2013 г

Выпуск № 6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Редакционный совет научного журнала

Главный редактор д-р. хим. наук, проф. О.Б. Рудаков; д-р. техн. наук, проф. Ю.М. Борисов; зам. главного редактора д-р. хим. наук, проф. Г.В. Славинская; зам. главного редактора д-р. техн. наук проф. В.Т. Перцев.

Редакционная коллегия научного журнала

Д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук, проф. А.Н. Бобрышев (г. Пенза, ПГУАС); к.т.н., проф. В.В. Власов (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, проф. Гаркави М.С. (г. Магнитогорск, МГТУ им. Г.И. Носова); д-р техн. наук, проф. С.С. Глазков (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, профессор Ю.Г. Иващенко (г. Саратов, СГТУ им. Ю.А. Гагарина); д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ГПС МЧС России); д-р техн. наук, проф. В.И. Калашников (г. Пенза, ПГУАС); д-р техн. наук, проф. А.Д. Корнеев (г. Липецк, ЛГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов, РГСУ); 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. В.Ф. Строганов (г. Казань, КГАСУ); д-р техн. наук, проф. И.С. Суровцев (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГТУ); д-р. техн. наук, проф. Е.М. Чернышов (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Шитикова (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов, ТГГУ).

Секретарь выпуска - канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель

Никишина А.И. (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ.)

Технический редактор выпуска - м.н.с. департамента науки и инноваций

Альбинская Ю.С. (г. Воронеж, Воронежский ГАСУ)

В вестнике данной серии публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников университета и других вузов страны по проблемам физической химии строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химическим методам контроля качества строительных и других технических материалов, применяющихся в строительстве; по экологии и химической безопасности строительных технологий и др.

Опубликованные материалы могут быть полезны специалистам в области производства строительных работ, эксплуатации зданий и сооружений и других конструкций, а также исследователям при разработке новых технологий получения строительных и отделочных материалов, при осуществлении контроля их технологических свойств новыми методами; инженерно-техническим работникам, интересующимся вопросами экологии гидросферы, атмосферы и литосферы; специалистам других направлений - научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам, магистрантам и студентам строительных и других образовательных учреждений.

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6418

тел.: (473) 2369350, (473)2717617

E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 235. 016

П.А. Головинский, М.А. Преображенский

**ЗАМКНУТЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ
ОТРАЖЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ
ОТ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА**

Получены точные выражения для коэффициентов отражения и преломления волн электромагнитных волн на границе раздела двух сред, одна из которых является прозрачным диэлектриком, а вторая имеет комплексный коэффициент преломления. Аналитические результаты проиллюстрированы конкретными примерами. Найденные соотношения могут быть использованы при решении задач о спонтанном излучении атомов и наночастиц вблизи границы раздела диэлектрик-металл, а также при решении задач классической электродинамики.

Ключевые слова: коэффициент отражения, коэффициент преломления, металл, диэлектрик, комплексный показатель преломления

P.A. Golovinsky, M.A. Preobrazhensky

**THE CLOSED EXPRESSIONS FOR
REFLECTIONS AND ABSORPTION FACTORS OF
THE ELECTROMAGNETIC WAVE FROM A METAL SURFACE**

Exact expressions have been received for the reflection and refraction factors of electromagnetic waves on the interface of two media, one of which is transparent dielectric, while the second medium has complex factor of refraction. Analytical results have been illustrated by specific example. The found relationships could be used for solving the problems on spontaneous radiation of atoms and nanoparticles near the interface dielectric-metal, as well as for the solution of problems of classical electrodynamics.

Keywords: factor of reflection, factor of refraction, metal, dielectric, complex indicator of refraction

Введение. В настоящее время значительные экспериментальные и теоретические усилия направлены на исследование электродинамики наноструктур [1]. Значительную роль в соответствующих процессах играют плазмонные эффекты [2], которые качественно меняют характер взаимодействия наночастиц электромагнитным полем, особенно на малых расстояниях. При этом оказываются востребованы и соотношения классической электродинамики, которых, например, невозможно построить функции электромагнитного поля при наличии близких диэлектрических или металлических поверхностей. В связи с этим требуются точные соотношения для отражения и преломления электромагнитных волн на границе раздела сред. Классическая теория для случая плоского раздела между двумя прозрачными диэлектриками хорошо известна [3]. Ряд современных результатов, относящихся к оптике металлов, отражен в [4-6], в то время как более раннее состояние вопроса можно изучить по работе [7]. Данная работа посвящена систематизации имеющихся результатов для задачи отражения электромагнитных волн от границы раздела двух сред, одна из которых является прозрачным диэлектриком, а другая характеризуется комплексным показателем преломления, что позволяет единым образом включить в описание в качестве второй среды и металлы.

Общие соотношения. Общие выражения, связывающие комплексные амплитуды падающей, отраженной и преломленной плоских волн на границе раздела изотропных сред

были получены Френелем на основе теории, рассматривающей свет как колебания упругой среды, в виде [8]:

$$\mathbf{R}_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \mathbf{A}_{\parallel}; \quad \mathbf{R}_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \mathbf{A}_{\perp}. \quad (1)$$

Здесь \mathbf{A} – вектор, характеризующий падающую волну, n_1, n_2 – показатели преломления сред, θ_i, θ_t – углы падения и преломления соответственно. Индексы амплитуд отражают поляризацию волн – параллельную и перпендикулярную плоскости падения соответственно. При этом, однако, поскольку коэффициенты преломления могут принимать комплексные значения, амплитуды \mathbf{R} не являются наблюдаемыми величинами. Определить непосредственно наблюдаемые параметры можно, выделяя в уравнениях (1) действительные и мнимые части в виде

$$\mathbf{R}_{\parallel} = \rho_{\parallel} \exp(i\varphi_{\parallel}) \mathbf{A}_{\parallel}; \quad \mathbf{R}_{\perp} = \rho_{\perp} \exp(i\varphi_{\perp}) \mathbf{A}_{\perp}, \quad (2)$$

В частности, если падающая волна линейно поляризована, то модули и фазы комплексного коэффициента отражения $\rho_{\parallel}, \varphi_{\parallel}, \rho_{\perp}, \varphi_{\perp}$ определяют параметры эллипса поляризации отраженной волны. При этом отношение модулей $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$ определяет эксцентриситет, а разность $\Delta\varphi = \varphi_{\parallel} - \varphi_{\perp}$ – ориентацию его осей [8].

Амплитуды и фазы комплексных коэффициентов отражения получены только для частных случаев нормального и скользящего падения [8]. В работе [9] приведены алгебраические уравнения, позволяющие рассчитать величины $\rho_{\parallel}, \varphi_{\parallel}, \rho_{\perp}, \varphi_{\perp}$. Однако замкнутые выражения для них до сих пор получены не были. Получение этих выражения и является целью данной работы.

Вследствие скин-эффекта глубина проникновения электромагнитных волн в металлы мала во всех диапазонах. Так, в видимом диапазоне она составляет несколько нанометров, а в диапазоне длинных радиоволн – несколько миллиметров. Поэтому граничные условия для проходящих волн мы в данной работе исследовать не будем.

Рассмотрим падение волны из вакуума ($n_1 = 1$) на металл ($n_2 = n(1 + i\kappa)$) (здесь n и κ – действительная часть показателя преломления металла и коэффициент поглощения соответственно). Пусть плоскость падения совпадает с координатной плоскостью zOx (рис.1). Тогда составляющие электрического вектора \mathbf{E} падающей и отраженной волн могут быть представлены в виде $\mathbf{A}_{\perp} = \{0, A_y, 0\}$, $\mathbf{A}_{\parallel} = \{A_x, 0, A_z\}$ и $\mathbf{R}_{\perp} = \{0, R_y, 0\}$, $\mathbf{R}_{\parallel} = \{R_x, 0, R_z\}$. При этом, компоненты вектора \mathbf{A} колеблются синфазно, а вектора \mathbf{R} – с разностью фаз, равной $\Delta\varphi = \varphi_{\parallel} - \varphi_{\perp}$.

Закон преломления принимает вид

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_t} = n(1 + i\kappa). \quad (3)$$

Соотношение (3) позволяет выразить $\cos \theta_t$ через $\cos \theta_i$ в виде

$$\cos\theta_t = \frac{\sqrt{n^2(1+\kappa^2)^2 - \sin^2\theta_i(1-\kappa^2-2i\kappa)}}{n(1+\kappa^2)} = C(\cos\gamma + i\sin\gamma) \quad (4)$$

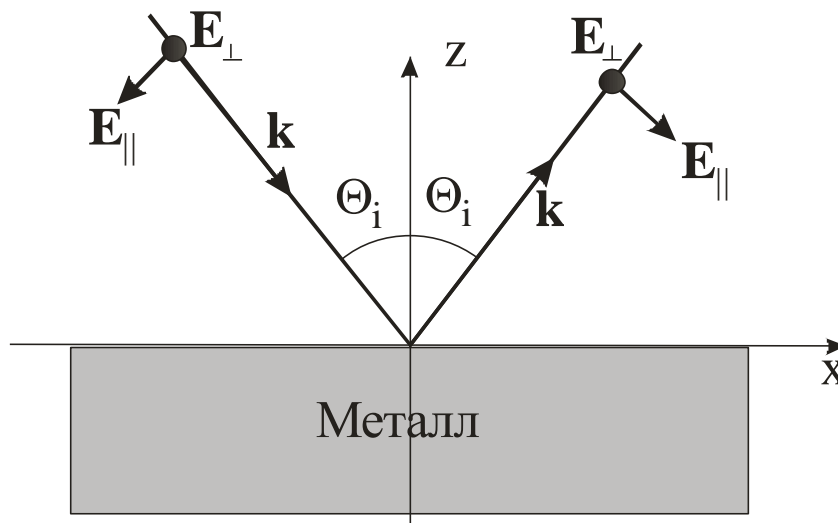


Рис.1. Относительное расположение векторов напряженности электрического и магнитного полей и импульса электромагнитной волны при отражении от поверхности металла. Напряженность магнитного поля перпендикулярна плоскости чертежа и направлена к наблюдателю

Модуль $\cos\theta_t$ имеет вид

$$C = \frac{\left\{ \left[n^2(1+\kappa^2)^2 - (1-\kappa^2)\sin^2\theta_i \right]^2 + 4\kappa^2\sin^4\theta_i \right\}^{1/4}}{n(1+\kappa^2)} \quad (5)$$

Фаза $\cos\theta_t$ определяется выражением

$$\gamma = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2\kappa\sin^2\theta_i}{n^2(1+\kappa^2)^2 - \sin^2\theta_i(1-\kappa^2)} \quad (6)$$

Поскольку $\cos(\operatorname{arctg}x) = \frac{1}{\sqrt{1+x^2}}$ и справедливы соотношения для функции

половинного угла:

$$\cos\left(\frac{1}{2}\operatorname{arctg}x\right) = \sqrt{\frac{1+\cos(\operatorname{arctg}x)}{2}}, \quad \sin\left(\frac{1}{2}\operatorname{arctg}x\right) = \sqrt{\frac{1-\cos(\operatorname{arctg}x)}{2}},$$

получаем

$$\cos\left(\frac{1}{2}\operatorname{arctg}x\right) = \sqrt{\frac{\sqrt{1+x^2}+1}{2\sqrt{1+x^2}}}; \quad \sin\left(\frac{1}{2}\operatorname{arctg}x\right) = \sqrt{\frac{\sqrt{1+x^2}-1}{2\sqrt{1+x^2}}}. \quad (7)$$

Подставляя выражения (5), (6),(7) в формулу (4), получим:

$$\cos\theta_i = \frac{C(\sqrt{1+K} + i\sqrt{1-K})}{\sqrt{2K}}. \quad (8)$$

Здесь

$$K = \frac{\sqrt{n^4(1+\kappa^2)^4 - 2n^2 \sin^2 \theta_i (1-\kappa^4) + \sin^4 \theta_i (1+\kappa^2)^2}}{n^2(1+\kappa^2)^2 - \sin^2 \theta_i (1-\kappa^2)} \quad (9)$$

Таким образом, комплексная функция $\cos\theta_i$ может быть выражена в виде

$$\cos\theta_i = C_+ + iC_-, \quad (10)$$

где

$$C_{\pm} = C \sqrt{\frac{K \pm 1}{2K}} \quad (11)$$

Подставляя выражение (10) в уравнения (1) и учитывая соотношение $n_2 = n(1+i\kappa)$, получим

$$\begin{aligned} R_{\parallel} &= \frac{n(1+i\kappa)\cos\theta_i - (C_+ + iC_-)}{n(1+i\kappa)\cos\theta_i + C_+ + iC_-} A_{\parallel} \\ R_{\perp} &= \frac{\cos\theta_i - n(1+i\kappa)(C_+ + iC_-)}{\cos\theta_i + n(1+i\kappa)(C_+ + iC_-)} A_{\perp} \end{aligned} \quad (12)$$

Поэтому модули коэффициентов отражения имеют вид

$$\begin{aligned} \rho_{\parallel} &= \sqrt{\frac{(n\cos\theta_i - C_+)^2 + (n\kappa\cos\theta_i - C_-)^2}{(n\cos\theta_i + C_+)^2 + (n\kappa\cos\theta_i + C_-)^2}} \\ \rho_{\perp} &= \sqrt{\frac{[\cos\theta_i + n(\kappa C_- - C_+)]^2 + n^2(\kappa C_+ + C_-)^2}{[\cos\theta_i - n(\kappa C_- - C_+)]^2 + n^2(\kappa C_+ + C_-)^2}} \end{aligned} \quad (13)$$

Для вычисления фаз отраженных волн поляризованных в плоскости падения представим уравнения (12) в виде

$$\frac{R_{\parallel}}{A_{\parallel}} = \frac{[n(1+i\kappa)\cos\theta_i - (C_+ + iC_-)][n(1-i\kappa)\cos\theta_i + C_+ - iC_-]}{|n(1+i\kappa)\cos\theta_i + C_+ + iC_-|^2} \quad (14)$$

Следовательно, фаза коэффициента отражения волны поляризованной в плоскости падения определяется отношением мнимой и действительной части числителя выражения (14):

$$\varphi_{\parallel} = \arctg \frac{2n \cos \theta_i (C_+ \kappa - C_-)}{n^2 \cos^2 \theta_i (\kappa^2 + 1) - C^2} \quad (15)$$

Аналогично, поскольку в соответствии с уравнением (12) справедливо равенство

$$\frac{R_{\perp}}{A_{\perp}} = \frac{[\cos \theta_i - n(1 + i\kappa)(C_+ + iC_-)][\cos \theta_i + n(1 - i\kappa)(C_+ - iC_-)]}{|\cos \theta_i + n(1 + i\kappa)(C_+ + iC_-)|^2}, \quad (16)$$

то фаза коэффициента отражения волны поляризованной перпендикулярно плоскости падения определяется соотношением

$$\varphi_{\perp} = \arctg \frac{2n \cos \theta_i (C_+ \kappa + C_-)}{n^2 (1 + \kappa^2) C^2 - \cos^2 \theta_i} \quad (17)$$

Комплексный коэффициент поглощения железа волны с длиной $\lambda = 589.3$ нм (желтая линия натрия) равен $n_2 = 1.51 + 1.63i$. [8]. Модули и фазы коэффициентов поглощения железом волн различных поляризаций для указанной длины волны приведена на рисунках 2 и 3. На обоих графиках жирная линия соответствует волне поляризованной в плоскости падения, тонкая – плоскости перпендикулярной плоскости падения.

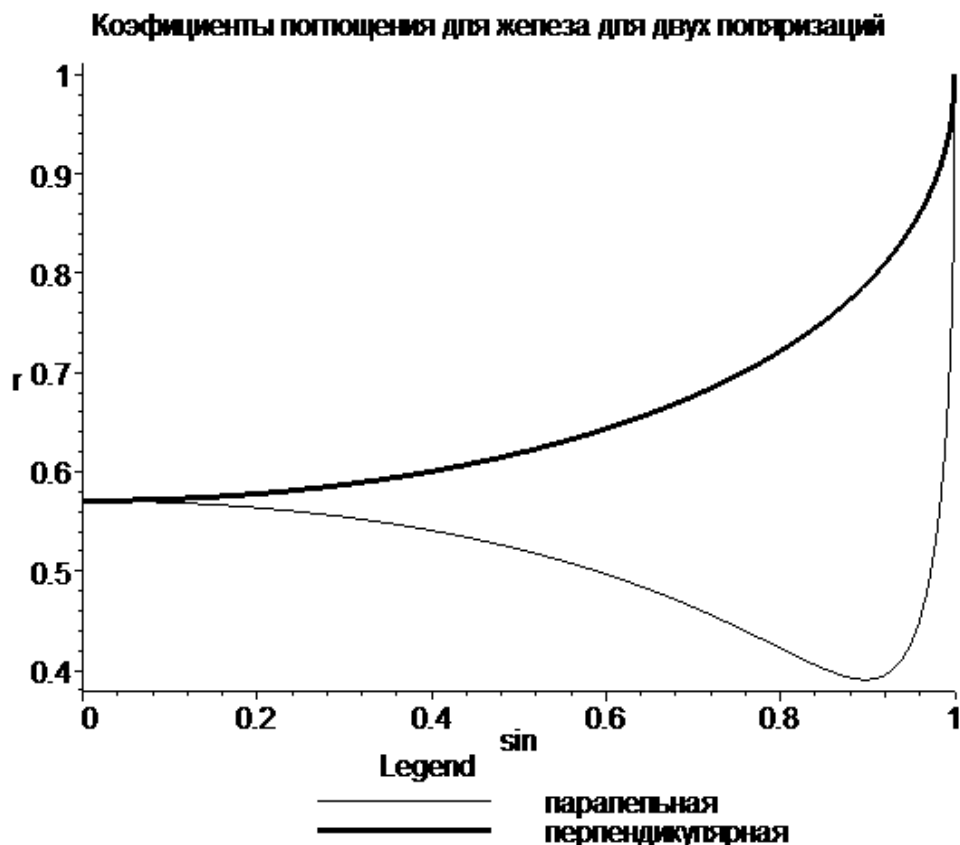


Рис. 2. Зависимость модулей коэффициентов поглощения железом света с длиной волны $\lambda = 589.3$ нм от синуса угла падения для двух поляризаций падающего излучения

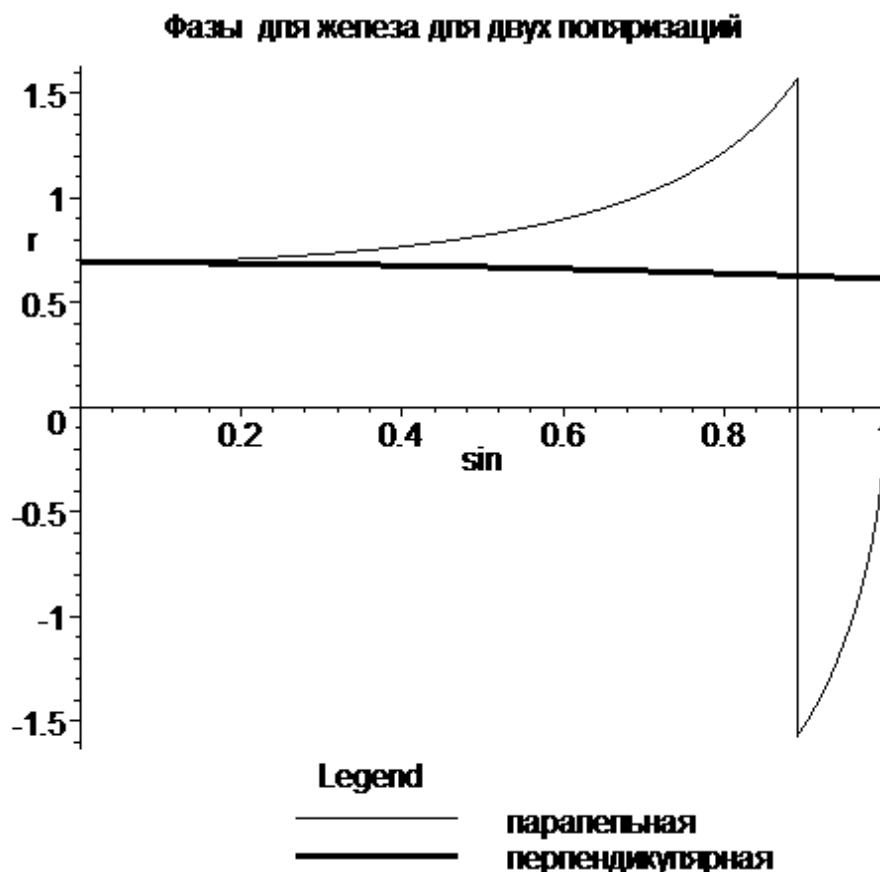


Рис. 3. Зависимость фаз коэффициентов поглощения железом света с длиной волны $\lambda = 589.3$ нм от синуса угла падения для двух поляризаций падающего излучения.

Скачок фазы φ_{\parallel} соответствует главному углу падения, для которого, как показано в [8], линейно поляризованное излучение, в общем случае после отражения превращается в эллиптически поляризованное. При этом оси эллипса поляризации параллельны и перпендикулярны плоскости падения соответственно.

Частные и предельные случаи общих соотношений. Нормальное падение: $\theta_i = 0$.

В этом случае в соответствии с равенством (3) $\sin \theta_i = \sin \theta_t = 0$ и, следовательно, вне зависимости значений коэффициентов преломления и поглощения должны выполняться равенства $C_+ = 1$, $C_- = 0$. Выполнение этих условий возможно при значениях $C = K = 1$, что соответствует равенствам (5) и (11) при $\sin \theta_i = 0$. При этом, вне зависимости от поляризации волны, модули коэффициентов отражения определяются равенством

$$\rho_{\parallel} = \rho_{\perp} = \sqrt{\frac{(n-1)^2 + n^2 \kappa^2}{(n+1)^2 + n^2 \kappa^2}}, \quad (18)$$

что совпадает с результатами [8]. Фазы равенством коэффициентов отражения при $\cos \theta_i = 1$ принимают вид

$$\varphi_{\parallel} = \varphi_{\perp} = \operatorname{arctg} \frac{2n\kappa}{n^2(1 + \kappa^2) - 1} \quad (19)$$

Поскольку выполняется равенство $\varphi_{\parallel} = \varphi_{\perp}$, то отраженный свет остается плоско поляризованным, и направления поляризации падающего и отраженного света совпадают.

Скользящее падение: $\theta_i = \pi/2$. В этом случае $\cos\theta_i = 0$. При этом выражения (5) и (9) упрощаются и принимают вид

$$C = \frac{\left\{ \left[n^2(1 + \kappa^2)^2 - (1 - \kappa^2) \right]^2 + 4\kappa^2 \right\}^{1/4}}{n(1 + \kappa^2)}, \quad (20)$$

и

$$K = \frac{\sqrt{n^4(1 + \kappa^2)^4 - 2n^2(1 - \kappa^4) + (1 + \kappa^2)^2}}{n^2(1 + \kappa^2)^2 - (1 - \kappa^2)} \quad (21)$$

При этом, в соответствии с равенствами (15) и (17) $\varphi_{\parallel} = \varphi_{\perp} = 0$ и в соответствии с равенствами (13) $\rho_{\parallel} = \rho_{\perp} = 1$, что совпадает с результатом работы [1, § 13.2].

Отражение от диэлектрика. В этом случае $\kappa = 0$ и выражения (5) и (9) значительно упрощаются и принимают вид $C = \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i}}{n}$; $K = 1$, вследствие чего, в силу

равенства (11), величины C_{\pm} принимают следующие значения $C_{+} = C$, $C_{-} = 0$. Поэтому формулы (13) в этом частном случае принимают вид

$$\rho_{\parallel} = \frac{n^2 \cos\theta_i - \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i}}{n^2 \cos\theta_i + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i}} \quad (22)$$

$$\rho_{\perp} = \left| \frac{\cos\theta_i - \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i}}{\cos\theta_i + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta_i}} \right|$$

с точностью до обозначений, совпадающих с формулами Френеля для диэлектрика [1, 8].

Числители выражений, определяющих фазы отраженных лучей (равенства (15) и (17)) стремятся к нулю в пределе малых коэффициентов поглощения. При этом, для угла Брюстера $\left(\cos\theta_i = \frac{1}{\sqrt{n^2 + 1}} \right)$ к нулевому пределу стремятся и знаменатель выражений (15).

Поэтому фаза коэффициента отражения луча, поляризованного в плоскости падения, в этом случае не определена, а амплитуда – равна нулю.

Отражение от металла. Приведем теперь результаты расчетов коэффициента отражения в широком диапазоне изменения действительной и мнимой части показателя преломления для оптических частот. Согласно данным [7] в оптическом диапазоне действительная часть показателя преломления лежит в диапазоне от $n = 0.031$ (для натрия) до $n = 4.15$ (для галлия). Мнимая часть лежит в диапазоне от $\kappa = 1$ (для железа) до $\kappa = 61$ (для натрия). При этом в любом случае $n^2 + \kappa^2 > 3$. Графики зависимости модулей и амплитуд коэффициента поглощения от действительной и мнимой части показателя

преломления, лежащих в указанном диапазоне, при фиксированном значении угла падения $\theta_i = \pi/6$ приведены на рисунках 3 – 6. На всех рисунках масштаб по осям абсцисс и ординат логарифмический, по оси аппликат – линейный. Вид зависимости для других углов падения качественно не изменяется. Фаза φ_{\perp} для всех металлов остается практически постоянной вне зависимости от значений n, κ и здесь не приводится.

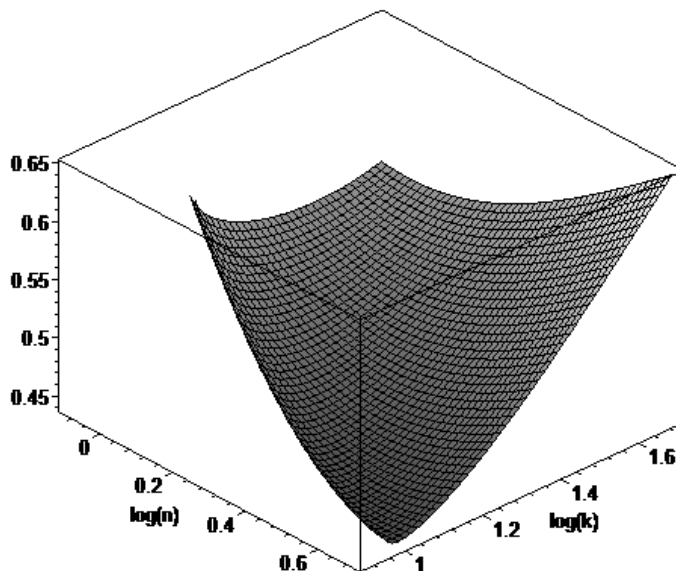


Рис. 4. Зависимость ρ_{\parallel} от действительной и мнимой части коэффициента преломления металла

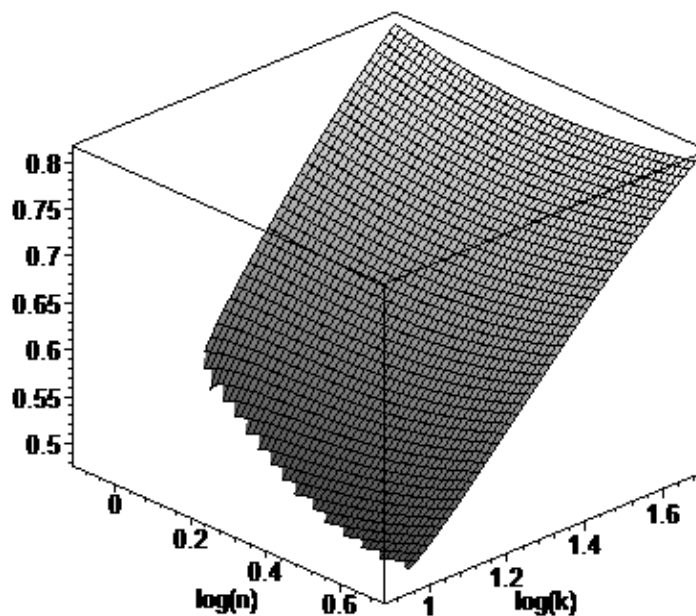


Рис. 5. Зависимость ρ_{\perp} от действительной и мнимой части коэффициента преломления металла

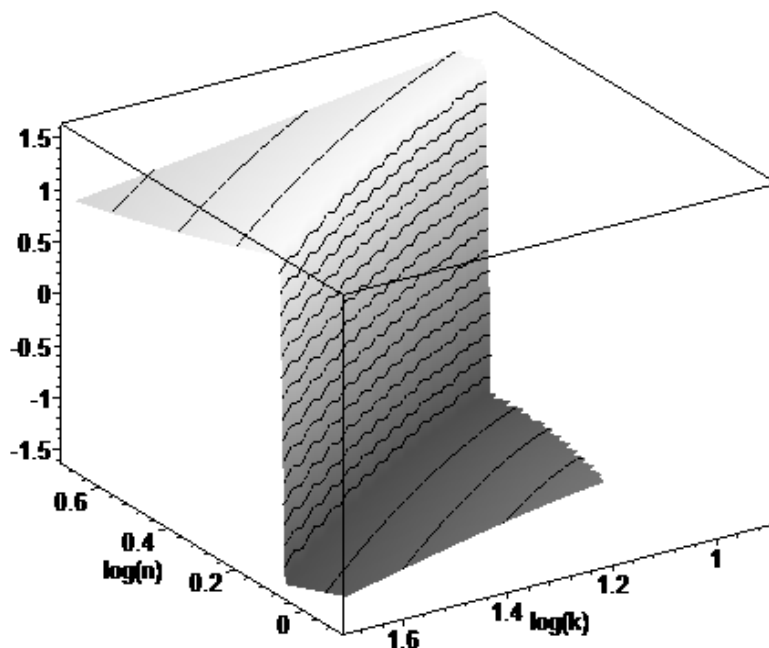


Рис. 6. Зависимость φ_{\parallel} от действительной и мнимой части коэффициента преломления металла.

На графике изображены линии постоянного значения фазы. Скачок фазы φ_{\parallel} , как и на рисунке 3, соответствует главному углу падения

Выводы. Нами получены замкнутые аналитические выражения для коэффициентов прохождения и отражения электромагнитного излучения на границе диэлектрика и среды с комплексным коэффициентом преломления. Эти результаты представляют интерес при решении задач, в которых важную роль играет отражение электромагнитных волн от металлов. Полученные коэффициенты отражения могут быть использованы также при решении задач нанооптики, связанных с излучением фотонов наночастицами вблизи металлической поверхности [1] и при интерпретации результатов конфокального измерения спектров отражения света от металлических наночастиц [10].

Список литературы

1. Новотный Л., Хехт Б. Основы нанооптики. - М.: Физматлит, 2009. - С. 270.
2. Майер С.А. Плазмоника. - М.- Ижевск: РХД, 2011. - 296 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. - М.: Физматлит, 2005. - 656 с.
4. Завитаев Э.В., Юшканов А.А., Яламов Ю.И. О взаимодействии электромагнитного излучения с цилиндрической частицей конечной длины // ЖЭТФ. - 2003. - Т.124. - №5. - С. 1112-1120.
5. Латышев А.В., Юшканов А.А. Аналитическое описание скин-эффекта в металле с использованием двухпараметрического кинетического уравнения // Журн. выч. матем. и матем. физики. - 2004. - Т. 44. - № 10. - С. 1861 - 1872.
6. Латышев А.В., Юшканов А.А. Аналитическое описание скин-эффекта в металле с использованием двухпараметрического уравнения. Диффузные граничные условия // Журн. выч. матем. и матем. физики. - 2005. - Т. 45. - № 4. - С. 677 - 689.
7. Гинзбург В., Мотулевич Г.П. Оптические свойства металлов // Успехи физ. наук. - 1955. - Т. LV. - Вып. 4. - С. 469-535.

8. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. - М.: Издательство Наука, 1973. - 720 с.

9. Stratton J.A. Electromagnetic Theory. - N. Y. & London: McGraw Hill Book Company Inc., 1941. – 631 p.

10. Du C.L., You Y.M., Kasim J., Ni Z.H., Yu T., Wong C.P., Fan H.M., Shen Z.X. Confocal white light reflection imaging for characterization of metal nanostructures // Optics Communications. - 2008. - Vol. 281 - P. 5360-5363.

Головинский Павел Абрамович - д.ф.-м.н., проф. каф. инноватики и строительной физики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: golovinski@bk.ru. Тел.: +7(473)2607283.

Преображенский Михаил Артемьевич - к.ф.-м.н., доц. каф. физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: pre4067@yandex.ru.

О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина

СТРОИТЕЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ: ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Проанализирован экспериментальный и практический опыт технологии нанобетонов для определения научно обоснованных подходов получения этих материалов. Обсуждены вопросы влияния наноразмерных модификаторов на процессы структурообразования систем твердения.

Ключевые слова: технология бетона, наномодификаторы (НМ), наноразмерные частицы. углерод, кремнезём, цеолит.

O.V. Artamonova, O.R. Sergutkina

BUILDING NANOMATERIALS: DEVELOPMENT AND PROSPECT TENDENCIES

Experimental and practical experience of technology of nanoconcrete for definition of scientifically reasonable approaches for producing these materials has been analysed.

Questions of influence of nanodimensional modifiers on the processes of structurization have been discussed.

Keywords: technology of concrete, nanomodifiers (NANOMETER), nanodimensional particles. carbon, zeolite.

Введение. Эволюционное развитие понимания структуры как определяющего фактора в разработке высокоэффективных строительных композитов с совершенствованием качественной и количественной её идентификации происходит в направлении от макро-, через мезо- и микроструктуру и неизбежно дошло до наноструктурного уровня [1]. Научно-обоснованные принципы управления структурой на наноуровне являются основным и ключевым моментом в разработке высокотехнологичных модифицированных строительных композитов нового поколения.

Возможных «нано» инструментов для создания высококачественных бетонов на сегодняшний день найдено уже довольно много, подходы эти весьма разнообразны, и они позволяют реализовать инновационные конструкторско-технологические решения, полезные для самых различных областей строительства [2].

Среди основных направлений технологии нанобетонов можно выделить следующие.

- Оптимизация в сочетании наполнителей различной дисперсности, в том числе нанодисперсных.
- Применение активных наноразмерных наполнителей.
- Модификация и оптимизация структуры межфазных границ.
- Введение наноразмерных элементов-зародышей направленной кристаллизации цементного камня.
- Динамическое дисперсное самоармирование.
- Управление подвижностью и водоредуцированием бетонных смесей за счет модификации пластификаторов.
- Применение нанокompозитной некорродирующей арматуры с высокими физико-механическими свойствами.
- Повышение устойчивости бетонов к биологической коррозии методами фотодинамической самостерилизации.

Проанализировав экспериментальный и практический опыт по данной проблеме, можно выделить основные физические идеи, которые направлены на решение вопросов наномодифицирования строительных материалов (таблица) [2].

В данной статье более подробно рассмотрены конкретные технологические решения по наномодифицированию современных строительных материалов, в частности бетонов, с целью определения необходимых научно обоснованных подходов получения этих материалов.

Таблица

Характеристики современных подходов в технологии строительных материалов

№	Материалы	Технологии	Конструкции
1	Цемент (наночастицы цемента)	Повышение дисперсности и активности методами механоактивации	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений
2	Цемент (наночастицы цемента)	Повышение активности методами механоактивации перед использованием	Пеноблоки в производстве пенобетона
3	Заполнитель (речной песок, габродиабазовая мука, амфиболитовая мука и т.п., наночастицы заполнителя)	Расширение спектра дисперсности заполнителя с включением регулируемого количества нанодисперсной фазы	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений
4	Активный высокодисперсный заполнитель — (наночастицы аморфного микрокремнезема, пуццо-лановых добавок и т.д.)	Улучшение структуры цементного камня и его взаимодействия с наполнителем	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений
5	Наноразмерные зародыши направленной кристаллизации цементного камня (фуллероиды, нанотрубки, аддукты фуллероидов, аддукты нанотрубок и т.п.)	Улучшение структуры цементного камня, его дисперсное самоармирование	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений с повышенной трещиностойкостью
6	Наномодифицированные заполнители-песок и др. (модификаторы фуллероиды, их аддукты, аддукты нанотрубок, твердые нано-частицы гидросиликатов и т.п.)	Улучшение (уплотнение) межфазных границ	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений
7	Наномодифицированные дисперсно-упрочняющие заполнители (модифицированные фуллероиды, нанотрубками и т.п., базальтовая микрофибра, углеродные микроволокна и т.д.)	Динамическое дисперсное армирование бетона	Высокопрочные конструкционные элементы зданий и сооружений с повышенной трещиностойкостью
8	Наномодифицированные пластификаторы (наночастицы микрокремнезема, фуллероиды, их растворимые аддукты)	Технология литых и самоуплотняющиеся бетонов	Бетонные конструкции сложной формы и высотные конструкции

№	Материалы	Технологии	Конструкции
9	Наномодифицированные полимерные добавки (модификаторы - наночастицы оксидов, фуллероиды, нанотрубки, их аддукты)	Повышение водонепроницаемости и коррозионной устойчивости с одновременным увеличением эксплуатационного ресурса полимербетонов	Бетонные и ж/б конструкции, работающие в условиях агрессивных сред (тоннели коллекторов, морские сооружения, наливные полы, узлы химических агрегатов и т.д.)
10	Нанокompозитная некоррогирующая арматура (наномодифицированные фуллероидами легкие полимербетоны в оболочках из модифицированных фуллероидами нанокompозитов на основе высокомодульных волокон)	Технология получения коррозионно-устойчивых, неактивируемых облегченных бетонных конструкций с высокими показателями прочности на изгиб и повышенной трещиностойкостью	Бетонные узлы ядерных энергетических установок, детали конструкций, работающие в условиях агрессивных сред, детали морских и высотных пожароустойчивых сооружений и т.д.
11	Фотокатализаторы синтеза синглетно-возбужденного кислорода (фуллероиды, порфирины)	Технология фотодинамической самостерилизации поверхности бетонных конструкций — противодействие биологической коррозии	Бетонные детали тропического исполнения, узлы надводных морских сооружений, трубы и емкости для биологически активных сред

Модифицирование наноразмерными углеродными частицами. Необычная структура фуллеренов (наноразмерных частиц на основе углерода), определяемая наличием огромного числа слабо связанных валентных электронов в сочетании с высокой стабильностью атомного каркаса, и их огромная удельная поверхность обуславливают особые и весьма полезные свойства таких наночастиц, основными из которых являются [3]:

- высокая сорбционная способность и нескомпенсированная поверхностная энергия, благодаря чему, например, снижаются ориентационные затруднения поверхностно-активных веществ на стадии блокировки цементных зерен при их гидратации. Безусловно, наличие частиц наномодификатора в воде позволяет существенно повысить критическую концентрацию мицеллообразования ПАВ, поскольку частицы наномодификатора сами по себе являются для него активными центрами, и это приводит к значительному увеличению эффективной концентрации введенного пластификатора;

- способность к сильным поляризационным взаимодействиям с превращением фуллероидов в диполи на границах раздела фаз. Наличие очень высокого, по сравнению с обычными молекулами, дипольного момента приводит к увеличению адгезионного взаимодействия, повышению концентрации и уплотнению вещества среды в приграничных с твердой фазой областях;

- способность к образованию вторичной структуры – фрактальной (объемной) сетки, с которой взаимодействуют как цементные зерна, так и молекулы ПАВ, что приводит к снижению размерности пространства, в котором происходит сорбция молекул ПАВ на цементном зерне, и, соответственно, к увеличению скорости и эффективности его блокировки. В дальнейшем на стадии образования цементного камня фрактальная перколяционная сетка играет роль объемного каркаса, позволяющего упорядочить процесс кристаллизации в пространстве и получить более однородную, а следовательно, и более прочную и долговечную структуру материала.

Как показывают многочисленные исследования, введенные в бетонную смесь в микродозах нанотрубки на основе углеродных частиц, осуществляют армирование цементного камня, превращая его в композиционный материал за счет направленного регулирования кристаллизационного процесса. Нанотрубки ведут себя в цементном растворе как «зародыши» кристаллов, но поскольку они имеют не точечную, а протяженную форму, кристаллы образуются вытянутые. Разрастаясь, кристаллы переплетаются, частично прорастают друг в друга и образуют пространственную сеть, пронизывающую и связывающую в единое целое весь цементный камень.

Первых успехов при наномодифицировании бетонов наноразмерными трубками на основе углерода добились исследователи из Санкт-Петербурга: А.Н. Пономарев с сотрудниками. Ими создан водорастворимый аналог фуллерена "Астрален-С", специально предназначенный для цементных материалов. Он представляет собой порошок с насыпной плотностью 600 - 900 кг/м³ [4]. Каждая его крупинка является кластером, построенным из наночастиц. Средний размер кластеров 300 нм. Введение "Астралена-С" в цементные смеси в количестве 0,15 % от массы цемента позволяет повысить их подвижность от П1 до П5, заметно увеличив прочность.

Далее, на основе "Астралена-С" был разработан "Астрофлекс-РК" - наноструктурированный неорганический ремонтный композит на водной основе. Его предназначение – быстрый ремонт взлетных полос аэродромов, железнодорожных железобетонных шпал, путей метрополитена, а также других подобных объектов. Следующим шагом, было создание "Астрофлекс ГП-1" – это добавка, проявляющая свойства гиперпластификатора. Производится она в виде порошка и 30 %-ного водного раствора, который вводят в количестве 0,15 % от массы цемента, при этом увеличивается подвижность смеси, прочность, снижается водопроницаемость изделий [5]. "Астрофлекс ГП-1" предназначен для использования в гидротехнических, дорожных и самоуплотняющихся бетонах, в том числе в железобетоне заводского изготовления и цементно-песчаных смесях.

Интересной разработкой А.Н. Пономарева с коллегами является также модифицированная астраленами базальтовая микрофибра (МФ), предназначенная для дисперсного армирования бетонов вместо прутковой стальной арматуры или дисперсного армирования стальной фиброй. Применение модифицированной базальтовой МФ и водорастворимых астраленов возможно окажется эффективным и масштабно востребованным при производстве наноструктурированных пено- и газобетонов.

Эксперименты с такими материалами показали, что при изготовлении из них блоков стандартного размера будут достигнуты следующие результаты:

- заметное увеличение выхода годных блоков вследствие повышения трещиностойкости и прочности на сжатие;
- сокращение производственного цикла;
- снижение плотности на 8 - 10 % при одновременном повышении технико-экономических показателей.

Другой группой ученых из Санкт-Петербурга под руководством Ю.В. Пухаренко были проведены лабораторные и производственные эксперименты с целью исследования влияния воды затворения, структурированной фуллероидными наночастицами, на реологические характеристики цементного теста и свойства бетонных смесей с пластифицирующими добавками [6, 7]. В результате исследований установлено, что наноструктурирование воды затворения приводит к снижению вязкости цементного теста в 1,4-1,7 раза. Вязкость цементного теста, изготовленного на наномодифицированных затворителях, после достижения минимальных значений не изменяется на протяжении всего дальнейшего периода испытаний, что свидетельствует о лучшей сохраняемости свойств композита и большей эффективности используемых пластификаторов. Полученные данные свидетельствуют о повышении функционального действия пластифицирующих добавок при их сочетании с наноструктурированной водой, которое проявляется в значительном

улучшении удобоукладываемости бетонной смеси и сохраняемости достигнутой подвижности во времени или в существенном сокращении расхода цемента.

Морозостойкость наномодифицированных бетонов соответствует марке F400 против марки F300 у бетонов, изготовленных на обычной воде. При этом бетонные смеси с наномодификатором могут изготавливаться без использования воздухововлекающих добавок.

Следующая уникальная разработка это наномодификатор "Таунит", разработанный и запущенный в промышленное производство совместными усилиями сотрудников Тамбовского государственного технического университета, ООО "Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения", ОАО "Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н.С. Артемова". Производителем "Таунита" в настоящее время является ООО "НаноТехЦентр", г. Тамбов.

Наномодификатор "Таунит" получают каталитическим пиролизом углеводородов, при этом образуются фуллереноподобные тубулированные связи и пучки углеродного наноструктурированного материала [8]. Многослойные трубки имеют в среднем наружный диаметр - 40 нм, внутренний - 5 нм. Плотность 560 кг/м^3 , средняя длина одиночных нанотрубок составляет 2 мкм. Таким образом, они, по сути, являются полыми волокнами, имеющими высокую прочность, превышающую сотни гигапаскалей, и абсолютно инертны как по отношению к любым кислотам, так и к щелочам.

Установлено, что добавление сверхмалых (0,001-0,0001 %) доз "Таунита" в цементные смеси позволяет в полтора раза повышать прочность и морозоустойчивость бетонов. Интервал концентраций УНМ составлял 0,001 - 0,1 % масс.цемента, используемого в конкретной рецептуре строительного компонента. Что касается структурных изменений в композитах модифицированных "Таунитом", то их можно наблюдать на микрофотографиях [9] (рис. 1).

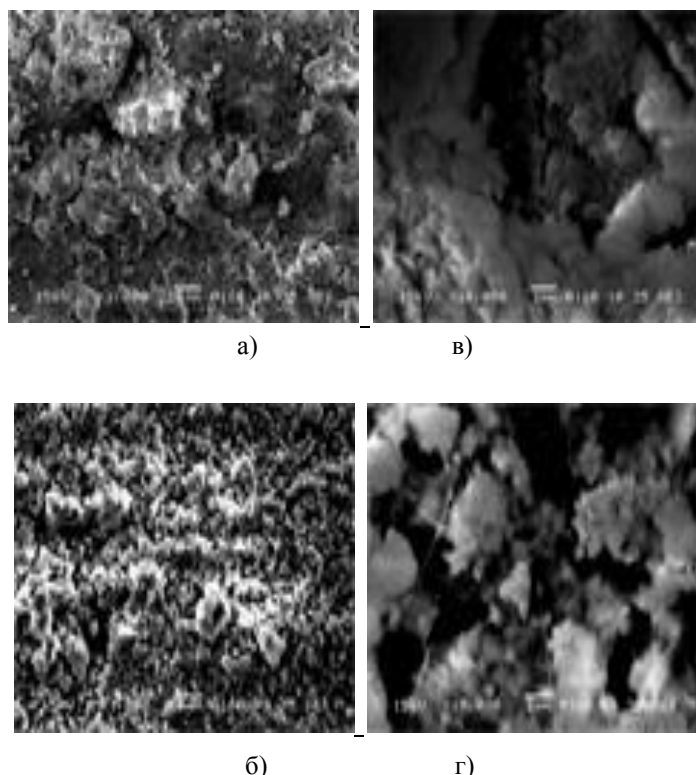


Рис. 1. Микрофотографии структуры бетона [7]:
а, б – немодифицированный; в, г – модифицированный "Таунитом"

В модифицированном наноструктурами составе (0,0005 % от массы цемента) наблюдается равномерное распределение пор по размерам, поверхность образцов ровная,

практически без сколов и твердых включений. Структура модифицированного материала однородная, в отличие от немодифицированного.

Необычные наночастицы на основе углерода создали ученые из Научно-образовательного центра химической физики и мезоскопии Удмуртского научного центра Уральского отделения РАН, Ижевского государственного технического университета и ОАО "Завод "Купол" [2]. Эти частицы представляют собой металлы (железо, кобальт, медь, никель), включенные в оболочку углерода. Данные добавки оказались особенно эффективными для нанобетонов, они повышают в два раза их прочность и трещиностойкость, снижают усадку. А вводить их надо в количестве 0,001 – 0,01 % по отношению к цементу.

Модифицирование наноразмерными частицами кремнезёма. Наряду с углеродными наноразмерными частицами (НЧ) в последние годы при производстве материалов на основе портландцемента во всевозрастающих объемах стали использовать НЧ диоксида кремния. НЧ на основе диоксида кремния несколько менее активны, чем углеродные, зато они значительно дешевле. Одна из разновидностей частиц на основе диоксида кремния – микрокремнезем (МК) – образуется как побочный продукт при производстве элементного (металлического) кремния и ферросилиция. Хотя в основном этот продукт состоит из частиц, размеры которых лежат в коллоидном диапазоне, в нем есть частицы наноразмерного диапазона.

Использование МК позволяет получить бетон с расходом цемента 200 - 450 кг/м³ и следующими характеристиками: марочная прочность М300 - М1000, водонепроницаемость W12 - W16, морозостойкость F200 - F600 и даже F1000, коррозионная стойкость не ниже чем у сульфатостойкого цемента [10]. При использовании МК появляется возможность экономить до 25 % цемента в бетонах без потери их технологических свойств.

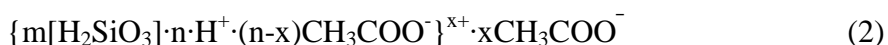
Введение наномодифицирующей добавки на основе SiO₂ позволяет устранить дефектность структуры бетонов за счет заполнения нанокремнеземом и продуктами его взаимодействия с минералами цементного клинкера микротрещин и микропор мелкозернистого бетона.

Примером практической реализации являются добавки: «НАНО-Ф», кремнезоли (КЗ) марок КЗ-ТМ®, силином-30, силином ГС-20.

Наномодифицирующая добавка «НАНО-Ф» [11] для бетонов и растворов получается усовершенствованным золь-гель методом. Золь кремниевой кислоты получается методом титрования слабо разбавленного раствора силиката натрия уксусной кислотой. Полученная добавка представляет собой прозрачную жидкость с плотностью $\rho=1018$ кг/м³ и содержанием частиц нанокремнезема 0,23 %. Процесс синтеза добавки описывается следующим уравнением реакции:



Химическая формула золя кремниевой кислоты приведена ниже:



Добавка «НАНО-Ф» содержит в своем составе частицы нанокремнезема, размеры которых составляют в среднем от 17 до 80 нм. Золь представляет собой некристаллическую конденсационную нанодисперсную структуру из метастабильных растворов и характеризуется агрегативной неустойчивостью при изменении температуры, что приводит к образованию гидрогелей, а затем ксерогелей. Вводится в бетонную смесь с водой в количестве 10% от массы цемента. Концентрация нанокремнезема регулируется в процессе получения наномодифицирующей добавки.

Чем выше дисперсность компонентов бетона, тем более значительный эффект можно получить при использовании наномодифицирующей добавки. Улучшение структурных

характеристик бетона подтверждается снижением доли открытых микропор в бетоне в 2 раза, а также перераспределением пор размерам в сторону снижения их диаметра.

Добавка позволяет повысить прочность бетонов и растворов не на 30-50 %, как предлагают другие авторы, а в 2-3 раза, а для ячеистых бетонов в 3-4 раза, а также снизить стоимости производства нанодобавки в 10-20 раз по сравнению с другими модификаторами и в 1,5-2 тысячи раз по сравнению с нанопорошками. Добавка совместима с пластификаторами и другими модификаторами

Эффективность добавки «НАНО-Ф» заключается в повышении прочности бетонов, снижении усадки и водопоглощения, повышении морозостойкости, экономии цемента, снижении энергоемкости производства бетонов и др.

Кремнезоли (КЗ) марок КЗ-ТМ®, силином-30, силином ГС-20 представляют собой водные растворы коллоидного диоксида кремния со специальными модифицирующими добавками, водные дисперсии которых содержат 15-30 % масс. химически инертных частиц SiO₂ с размером 7-9 нм [12]. Выбор марки кремнезоля осуществляется по размеру частиц, площади удельной поверхности, концентрации SiO₂, типу стабилизатора.

Установлено, что кремнезоли оказывают на цемент тройное воздействие – усиливают гидратацию, блокируют поры, то есть снижают водопроницаемость, увеличивают клеящую способность. Введение КЗ в количестве 1 % от массы цемента позволяет повысить прочность при сжатии и изгибе на 50 %, а также долговечность изделий.

Кремнезоли вышеуказанных марок имеют широкий спектр применения:

- модифицирование поверхностей;
- связующее и армирующее вещество в эластомерных системах, огнеупорных формах и керамических волокнах;
- наполнитель в эмульсионных красках и др.

Исследованиями, проведенными в Университете путей сообщений (г. Санкт-Петербург) [13], установлено, что введение КЗ в количестве 1 % от массы цемента позволяет повысить прочность при сжатии и изгибе до 50%, а также долговечность изделий.

Исследования по ГОСТ 5802-86 показали, что водопоглощение при возрастании в бетоне количества КЗ от 0 до 0,45 % снижается с 23 до 2,5 %. При этом, как установлено с помощью прибора "ВидеоТест", уменьшается размер пор. Физико-химическими методами исследования определено, что в присутствии КЗ повышается глубина гидратации цемента, а с помощью дифференциально-термического анализа установлено, что в присутствии указанной добавки количество химически связанной воды увеличивается на 26 %. Этот вывод подтверждают данные калориметрических исследований, показавшие, что общее количество теплоты, выделяющееся за 72 часа, с КЗ на 17 % выше.

Модифицирование наноразмерными частицами цеолитов. Цеолиты – кристаллические водные алюмосиликаты щелочных или щелочноземельных металлов, соответствующие формуле MeO·Al₂O₃·nSiO₂·H₂O (где Me - ион металла). Они характеризуются рыхлой структурой с широкими каналами и полостями на уровне кристаллической решетки, что обуславливает уникальность их свойств: молекулярно-ситовой эффект, высокую ионообменную, сорбционную и каталитическую способности.

Зная размеры адсорбируемых молекул и окон цеолита, можно подбирать определенную диффузионную форму цеолита для регулирования гидратационных процессов твердения цементного камня.

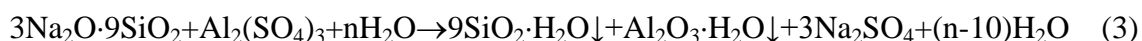
Введение добавки золь синтетического цеолита в цементные пенобетонные смеси обеспечит образование на поверхности цементных частиц на начальном этапе гидратации поверхностно-активных коллоидных оболочек, склонных к образованию в дальнейшем цеолитоподобной мембраны с регулируемыми размерами полостей, обладающей повышенными адсорбционными и диффузионными свойствами. Это должно способствовать интенсификации ионообменных процессов при гидратации цемента, повышению количества внутреннего гидратного продукта при твердении и, как следствие, увеличению прочности и долговечности пенобетона.

Для реализации механизма действия добавки необходимо, чтобы добавка золя синтетического цеолита за счет высокой поверхностной активности быстро адсорбировалась на поверхности раздела фаз «цемент-вода» и образовала нанослой на поверхности гидратирующих цементных частиц, заменяя первичный нерегулируемый нанослой гидросиликата кальция. При этом структура макромолекулы золя должна иметь полости с размером больше размера наиболее объемных ионов, в первую очередь иона кальция.

Так, для исследований [14, 15] среди наиболее распространенных был выбран цеолит типа NaX, имеющий наибольший размер входных окон 0,9 нм.

Метод получения наномодификатора золя синтетического включает следующие стадии:

1. Получение гидрогеля путем смешивания раствора жидкого стекла и раствора сульфата алюминия:



2. Разделение геля ($\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) и раствора сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$.

3. Получение золя из осадившегося геля ($\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$) путем пептизации раствором гидроксида натрия.

4. Дополнительная диспергация путем мокрого помола в вибромельнице.

Полученные золи имеют $\text{pH}=10,5-14,5$ и устойчивость к коагуляции 4 - 6 месяцев.

Исходя из результатов моделирования, предположительно размер макромолекулы золя, осевшей на частицах цемента, составляет около 3,9 нм; золь проявляет диффузионно-адсорбционные свойства по отношению к ионам кальция; коллоидный цеолитный нанослой способен адсорбировать ионы кальция, что может сдерживать кристаллизацию свободного гидроксида кальция на начальном этапе гидратации.

Эффективная дозировка цеолитного золя находится в пределах 0,05 - 0,10 %.

Исследования прочности цементного камня, раствора и пенобетона подтвердили наибольшую эффективность добавки при дозировке 0,05 - 0,10 % от массы цемента. Наблюдается рост прочности и в ранние и в поздние сроки твердения на 15 - 50 %. Методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и РФА выявлено, что введение золь-добавки приводит к приросту степени гидратации почти в три раза в ранние сроки твердения и на 10 % - в поздние сроки твердения. Исследование пористости и дисперсности гидратной структуры цементного камня с добавкой подтверждают результаты физико-химических исследований: повышение гелевой пористости (на 5 %), снижение макропористости (на 15 %) и увеличение удельной поверхности (на 9 %). Полученные результаты свидетельствуют об увеличении количества продуктов гидратации и уплотнении гидратной структуры.

Практическое внедрение показало, что технология пенобетона с применением добавки золя синтетического цеолита позволяет:

- обеспеченно производить пенобетон, по физико-техническим показателям превосходящий традиционный на 30 - 50 % при сохранении средней плотности;
- экономить порядка 10 % цемента;
- отказаться от применения мелкого заполнителя;
- производить пенобетон повышенной эффективности марки D600 взамен D700 при прочностных показателях материала, соответствующих по прочности классу конструкционно-теплоизоляционным материалам;
- осуществлять монолитное пенобетонирование при нормальных и пониженных температурах (+5 °C);
- повысить экономический эффект по показателям рентабельности и индексу доходности за счет ультранизких дозировок наномодификатора и экономии цемента.

Модифицирование наноразмерными частицами оксидов каталитической природы. Несмотря на вышеописанные примеры достижений в области нанобетонов, Россия несколько отстала в этой сфере от зарубежья. В Европе 1 декабря 2007 г. был дан старт

исследовательскому проекту "UNACON" стоимостью 1,1 млрд. евро, целью которого является разработка многофункциональных нанодобавок для бетонов [16]. Сформирован синдикат научных и производственных предприятий. Координацию работ осуществляет "SF-Cooperation" (г. Бремен). Партнерами синдиката являются два НИИ в Германии и университет в Австрии. Производственные предприятия представлены Европейским союзом малых и средних предприятий.

Одним из интересных направлений в исследованиях этого синдиката является создание бетонов с самоочищающимися поверхностями. Данный эффект предполагается получить с помощью наноразмерного диоксида титана рутильной модификации, который является фотокатализатором, способным окислять до углекислого газа и воды на своей поверхности при освещении солнечным светом частицы органических веществ, составляющих загрязнения, обычно оседающие на фасадах зданий.

Фотокатализатор способен окислять и молекулы таких веществ, как пары бензина, оксид углерода, альдегиды, – то, что выбрасывает в воздух автомобильный двигатель, и разрушать тела микроорганизмов. Таким образом, бетонная стена, содержащая наночастицы фотокатализатора, будет не только самоочищаться, но и оздоравливать воздух в населенном пункте. В Европе производство бетонных изделий с фотокатализатором уже начато. Отметим, что в России с использованием таких фотокатализаторов налажено производство бытовых очистителей и обеззараживателей воздуха.

Обобщая весь существующий опыт модифицирования, и в зависимости от масштаба структурного состояния цементного камня, на наш взгляд, можно выделить два уровня структурной самоорганизации.

1. «Классическое» (макромодифицирование): модифицирование типовыми модификаторами (структурная основа фрактальные агрегаты).

2. Наномодифицирование, которое включает в себя два вида: «нанофазное» (структурная основа флуктуационный ассоциат) и «наногетерофазное» (структурная основа агрегатированные наноструктуры).

Наномодифицирование осуществляется нанопорошками, нанотрубками, фуллероидными структурами (рис. 2).

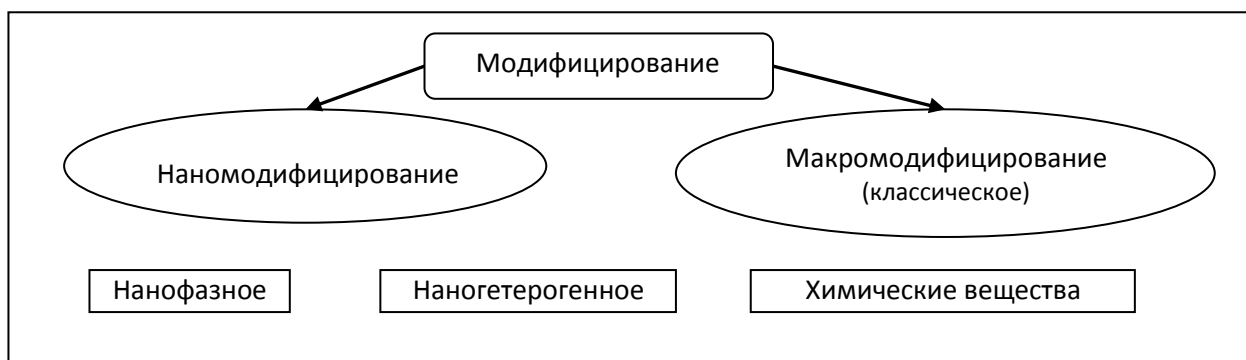


Рис. 2. Классификация процессов модифицирования

В связи с вводом приставки «нано» необходимо сделать следующее пояснение. В настоящее время окончательно установлены размерные критерии наноструктурного состояния кристаллических тел. Верхний размерный предел наноструктуры соответствует 100 нм, нижний – 0,5-1,0 нм.

Модифицирование структуры строительных материалов при введении в них наноразмерных систем переводит всю систему в целом в крайне неравновесное состояние. При этом на начальном этапе создаются концентрационные флуктуации, и система переходит из данной критической точки в более упорядоченное равновесное состояние под действием наномодифицирующих добавок различной природы. Последние должны удовлетворять определенным требованиям для того, чтобы развивать процесс

структурообразования в нужном направлении и придавать материалу заданный комплекс свойств. Раскрытие процесса эволюции структуры на наномасштабном уровне, управляемое наномодифицированием материала, определяется комплексом средств управления, где наиболее существенную роль играют механизмы, предопределяемые применением наноразмерных добавок.

В общем случае структурообразующее участие и модифицирующее влияние наноразмерных модификаторов может быть результатом следующих взаимосвязанных механизмов [17]:

1) механизма, обеспечивающего повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц, уменьшение общей ее пористости, изменение структуры пористости материала. Присутствующие в системе наноразмерные частицы способны за счет увеличения объема адсорбционно и хемосорбционно связываемой ими воды уменьшать объем капиллярно-связанной и свободной воды, приводить к изменению реологических свойств цементного теста и бетонной смеси, к повышению их вязкости и пластической прочности;

2) механизма, связанного с каталитической ролью наноразмерных частиц как центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергетического порога этого процесса и ускорения его;

3) механизма зонирования структуры твердения наноразмерными частицами (микрообъемы структуры твердения будут оказываться в поле энергетического, термодинамического влияния отдельных наноразмерных частиц, что может сопровождаться формированием организованной структуры как системы кристаллитов из гидратных фаз);

4) механизма, связанного с возможностью непосредственного химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений (такая возможность определяется как субстанциональным признаком - химико-минералогическим составом частиц, так и повышенными значениями удельной площади их поверхности и удельной поверхностной энергией).

Понятно, что мера реализации указанных механизмов наномодифицирования структуры строительных композитов и их эффективность будут определяться видом, характеристиками, дозировкой и способами введения в систему наноразмерных модификаторов.

Заключение. Для получения и прогнозирования поведения на длительный период бетона с нанодобавками (НД), необходимо разработать научно-обоснованную классификацию НД в зависимости от механизма их действия на важнейшие составляющие цемента и цементного камня в бетоне, т.е. глубоко рассмотреть основные физико-химические процессы, протекающие в цементных системах при введении в них НД.

Список литературы

1. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Коротких Д.Н., Макеев А.И., Славчева Г.С. Приложения нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов: научно-инженерная проблема, направления и примеры реализации // Строительные материалы. - 2008. - № 2. - С. 32-36.

2. www.rusnanonet.ru

3. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А., Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированных цементных систем // Междунар. конгресс «Наука и инновации в строительстве «SIB-2008». Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. - Воронеж, 2008. - Т. 1. - Кн. 2. - С. 424-429.

4. Патент 2233254 Российская Федерация. Первые в мире опыты по введению фуллероидных наноматериалов в композиции на минеральных вяжущих и получение наномодифицированных композиционных бетонов с повышенными эксплуатационными свойствами.

5. www.nanotech.ru

6. Староверов В.Д. Влияние наноструктурированной воды затворения на свойства цементных композитов // Актуальные проблемы современного строительства. 60-я Международная научно-техническая конференция молодых ученых. Сб. матер.конф. - СПб.: Изд-во СПбГАСУ, 2007. - Ч. I. - С. 178-183.

7. Староверов В.Д. Особенности структурирования воды затворения углеродными наночастицами // Докл. 65-й науч. конф. профессоров, преподавателей, научных руководителей, инженеров и аспирантов университета. - СПб.: Изд-во СПбГАСУ, 2008. - Ч. I. - С. 210-213.

8. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. - М.:Машиностроение, 2007. - 316 с.

9. Ткачев А.Г., Михалева З.А., Ладохина М.Н., Жутова Е.А. Модифицирование строительных композитов углеродными наноматериалами // Альтернативная энергетика и технология. - 2007. - № 9. - С. 56 - 59.

10. Урханова Л.А., Лхасаранов С. А. и др. Мелкозернистый цементный бетон с нанодисперсным модификатором // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2010. - № 4. - С. 42 - 52.

11. Лукутцова Н.П. Наномодифицирующие добавки в бетон // Строительные материалы. - 2010. - № 9. - С. 101 - 104.

12. www.compass-kazan.ru/products.

13. <http://silinom-nomak.ru/path=katalog/kremnezoli>.

14. Хакимова Э. Ш. Модифицирующая добавка золя синтетического цеолита для повышения качества пенобетона : автореф. дис. ... канд. техн. наук . - СПб., 2011. - 21 с.

15. Королёв А.С., Хакимова Э.Ш. Мелкозернистые бетоны с нанодобавками синтетического цеолита // Бетон и железобетон. - 2008. - № 6. - С. 13 - 15.

16. www.subscribe.ru

17. Коротких Д.Н., Артамонова О.В., Чернышов Е.М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве: науч. Интернет - журнал. - 2009. - № 2. - С. 42 - 49.

Артамонова Ольга Владимировна - к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: ol_artam@rambler.ru . Тел. (473)2369350.

Сергуткина Октябрина Романовна - к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: ok_sergut@rambler.ru . Тел. (473)2369350.

УДК 691.21

Н.И. Макридин, И.Н. Максимова, И.А. Суров

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ПРОЧНОСТЬ ПРИРОДНЫХ КАМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ НАГРУЖЕНИИ

Представлены результаты анализа экспериментально полученных с использованием метода акустической эмиссии параметров конструкционной прочности природных каменных материалов разного генезиса, используемых в качестве заполнителей для бетонов конструкционного назначения.

Ключевые слова: *каменные материалы, генезис, прочность, силовое воздействие, структурные изменения*

N.I. Makridin, I.N. Maksimova, I.A. Surov

STRUCTURAL CHANGES AND DURABILITY OF NATURAL STONE MATERIALS AT TRANSIT LOADING

Experimental results are presented obtained by the method of acoustic emission of constructional durability parameters of natural stone materials of the different genesis used as the fillers for concrete of constructional designation.

The keywords: *stone materials, genesis, durability, force subjection, structural changes*

Известно, что важнейшими структурными элементами бетона (композита) являются цементный камень (матрица), зерно заполнителя (дисперсная фаза) и их сцепление. Исходя из двухкомпонентной микро-, мезо- и макроструктурной модели, технические свойства бетона определяются прочностью, деформативностью, объемом цементного камня и заполнителей. Они зависят также от генезиса, геометрических и петрографических характеристик заполнителей, сцепления их с цементным камнем, от характера и числа макро- и микродефектов структуры матрицы и зоны сцепления.

В этой связи изучение и учет соответствующих характеристик структурных элементов приобретают первостепенное значение при решении задач выбора заполнителей при проектировании состава, оптимизации структуры и прогнозировании важнейших технических свойств бетона и, прежде всего, конструкционной прочности как комплексной характеристики, включающей сочетание критериев прочности, надежности и долговечности, которые составляют основу качества материала, изделия, конструкции и сооружения в целом.

В соответствии с подходом механики разрушения композитных материалов реальная прочность материала связывается с его энергией разрушения, модулем упругости и размером дефекта структуры, обуславливающим начало разрушения. При этом предсказано теоретически и показано экспериментально влияние дисперсной фазы на три указанных выше фактора, от которых зависит прочность [1].

Важнейшим параметром механического поведения структуры материалов конструкционного назначения является трещиностойкость (вязкость разрушения), характеризующая способность материала тормозить развитие дефектов структуры и предопределяющая способность материала как противостоять хрупкому разрушению, так и сопротивляться развитию постепенного разрушения в течение заданного времени [2-4].

В этой связи оценка параметров механического поведения горных пород, используемых в качестве заполнителей (дисперсной фазы) для бетонов, влияющих на фактор реальной прочности цементного композита, представляет не только теоретический интерес, но и большую практическую важность, так как в задаче выбора заполнителей, особенно для бетонов нового поколения, эти вопросы весьма слабо освещены в специальной литературе.

Для исследования были изготовлены опытные образцы следующих размеров: 24x60x300 мм из гранита; 23x43x340 мм из известняка; 20x50x300 мм из мрамора; 40x40x200 мм из туфа. Из каждого материала было изготовлено по 15 образцов-близнецов.

На каждом образце последовательно определяли: динамический модуль упругости E_0 и коэффициент внутреннего трения $K_{от}$ с помощью прибора ИКВТ-2; предельную деформативность ε_c и ε_n растянутой зоны образца при изгибе с помощью тензодатчиков базой 30 мм и измерителя деформаций АИД-1М; условный критический коэффициент интенсивности напряжений K_c^* при неравновесных механических испытаниях на изгиб образцов типа I по методике линейной механики разрушения с использованием разрывной машины типа F-1000; акустическую эмиссию образцов на кривой нагружения с помощью специального акустико-эмиссионного устройства [5] в полосе частотного диапазона 50-150 кГц; энергию разрушения G ; предел прочности на растяжение при изгибе R_{pu} .

Подготовку образцов и их испытание для оценки перечисленных характеристик проводили в соответствии с методическими рекомендациями по измерению коэффициента внутреннего трения и динамического модуля упругости с помощью прибора типа ИКВТ-2 [5] и ГОСТ 29167. Нагружение образцов производили ступенями в 0,1 ожидаемой прочности на растяжение при изгибе, на каждой ступени нагружения образцы выдерживали в течение 1-1,5 минут для записи показаний приборов или до полного прекращения акустического излучения. Скорость движения подвижного захвата во всех опытах была одинаковой и составляла $166 \cdot 10^{-7}$ м/с. С целью получения хорошего акустического контакта преобразователь АЭ прижимался с постоянным усилием к торцовой поверхности образца-призмы через тонкий слой петролатумной смазки. В данной работе в качестве информативных параметров АЭ при изучении трещиностойкости горных пород приняты: суммарная энергия импульсов АЭ на диаграмме нагружения опытных образцов и дифференциальное приращение энергии импульсов АЭ на этапах нагружения. Метод АЭ является наиболее надежным методом определения нагрузки F_c^* , соответствующей динамическому началу движения магистральной трещины при неравновесных механических испытаниях, которая используется для оценки силового критерия вязкости разрушения – критического коэффициента интенсивности напряжений – K_c^* .

В основу методики оценки силовых и энергетических критериев разрушения положены рекомендации ГОСТ 29167 с использованием метода акустической эмиссии (АЭ) для оценки самого процесса разрушения опытных образцов в реальном масштабе времени.

В таблице приведены средние арифметические значения структурно-механических параметров горных пород, полученные в процессе исследования.

Таблица

Параметры конструкционной прочности горных пород

Параметры	Горная порода			
	Гранит	Известняк	Мрамор	Туф
1	2	3	4	5
Плотность, г/см ³	2,78	2,44	2,73	1,70
Прочность R_{pu} , МПа	15,57	8,11	23,47	6,52
Коэффициент изменчивости R_{pu} , %	3,5	4,9	4,3	5,2

1	2	3	4	5
Динамический модуль упругости, E_0 , МПа	40840	34120	89780	11830
Коэффициент изменчивости E_0 , %	12,8	12,1	7,0	15,4
Коэффициент внутреннего трения, K_{em}	0,01224	0,00519	0,00192	0,00320
Коэффициент изменчивости K_{em} , %	15,6	11,8	16,6	26,0
Деформативность растянутой зоны ε_c при достижении нагрузки F_c^* , мм/м	0,13	0,87	0,10	0,21
Предельная деформативность растянутой зоны, ε_n , при нагрузке F_c^* , мм/м	0,36	1,07	0,30	0,31
Условный критический коэффициент интенсивности напряжений, K_c^* , МПа·м ^{0,5}	1,270	0,785	1,684	0,614
Коэффициент изменчивости K_c^* , %	5,8	6,3	5,7	7,8
Энергия разрушения G_c при достижении нагрузки F_c^* и деформативности ε_c , Дж/м ²	138	401	93,8	109,4
Энергия разрушения G_n при нагрузке F_c^* и достижении предельной деформативности ε_n , Дж/м ²	296	753	281	161,5
Суммарная энергия АЭ, $\mathcal{E}_{AЭ}$, при достижении нагрузки F_c^* и деформативности ε_c , В ² /см ²	0,255	0,022	0,129	0,388
Суммарная энергия АЭ, $\mathcal{E}_{AЭ}$, при нагрузке F_c^* и достижении предельной деформативности ε_n , В ² /см ²	3,133	0,394	0,577	0,697

Силую характеристику трещиностойкости для образцов типа I при трехточечном изгибе, R_{pu} , вычисляли по формуле:

$$R_{pu} = \frac{3F_c^* \cdot L}{2t \cdot b^2 \cdot (1 - \lambda)^2}, \quad (1)$$

где F_c^* – максимальная (разрушающая) нагрузка, Н,

L – расстояние между опорами, м;

t и b – ширина и высота сечения, м;

$\lambda = a/b$ – относительная длина надреза.

Динамический модуль упругости, E_δ , определяли по формуле [6]:

$$E_\delta = 0,965 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{l}{b}\right)^3 \cdot \frac{P \cdot f^2}{a} \cdot T, \quad (2)$$

где l , b , a – соответственно, длина, высота, ширина образца, см;

P – масса образца, г;

f – резонансная частота колебаний изгиба, Гц;

T – коэффициент, учитывающий размер образца ($T=1,07 \dots 1,2$);

$0,965 \cdot 10^{-6}$ – коэффициент, учитывающий основной вид колебаний образца и размерность выбранных единиц измерения.

Коэффициент внутреннего трения определяли по формуле [6]:

$$K_{em} = \frac{\Delta f}{\sqrt{3}f}, \quad (3)$$

где Δf – ширина резонансной характеристики образца на уровне половины максимальной амплитуды изгибных колебаний по обе стороны от резонанса.

Условный критический коэффициент интенсивности напряжений, K_c^* , определяли по зависимости [7]:

$$K_c^* = \frac{3F_c^* \cdot L_0}{2b^{3/2} \cdot t} \cdot \sqrt{\frac{a_0}{b}} \cdot (1,93 - 3,07\lambda + 14,53\lambda^2 - 25,11\lambda^3 + 25,8\lambda^4), \quad (4)$$

где F_c^* – критическая нагрузка начала движения трещины;

L_0 – расстояние между опорами, равное $3,8b$;

b – высота образца;

t – ширина образца;

a_0 – глубина надреза;

$\lambda = a_0/b$.

Энергетические характеристики трещиностойкости G_c , Дж/м², определяли по формуле $G = A/S$, где A – полная работа разрушения, Дж; S – площадь разрушения, м². В свою очередь, $A = F_c^* \cdot \varepsilon_c(\varepsilon_n)$, где ε_c и ε_n – соответственно, деформативность растянутой зоны ε_c и предельная деформативность ε_n .

Суммарную энергию акустической эмиссии $\mathcal{E}_{AЭ}$ как критерий трещиностойкости образцов, В²·см⁻², определяли по [5] путем отношения зафиксированной акустико-эмиссионным устройством энергии АЭ, $\mathcal{E}_{AЭ}$, В², при нагружении образца до деформации ε_c и ε_n к поверхности его разрушения, S , см².

Коэффициент изменчивости R_{pu} находился в пределах от 3,5% – у гранита до 5,2% – у туфа; E_δ – от 7% у мрамора до 15,4% у туфа; K_c^* – от 5,7% у мрамора до 7,8% у туфа; а коэффициент изменчивости K_{em} составлял 11,8% у известняка, 15,6% у гранита, 16,6% у мрамора и 26,0% у туфа. То есть наиболее изменчивым свойством обладал K_{em} , характеризующий кристаллохимическое качество микроструктуры материала.

Анализируя экспериментальные результаты, приведенные в таблице, следует отметить, что наибольшие значения динамического модуля упругости показали образцы из мрамора. Образцы из мрамора показали и наибольшие значения R_{pu} и K_c^* . Что касается значений $K_{вт}$, являющегося мерой внутреннего трения реальных материалов, то он оказался самым высоким у образцов из гранита, а самым низким – из мрамора. Это значит, что гранит обладает лучшей способностью необратимо превращать в теплоту механическую энергию, сообщенную ему в процессе деформирования. Другими словами, доля плотности энергии микропластических деформаций в зоне образующейся новой поверхности в общей эффективной поверхностной энергии материала на порядок выше у образцов гранита, чем у образцов сравниваемых пород.

Образцы известняка показали наибольшую растяжимость и достаточно плавный характер кривой деформирования. Образцы же гранита, мрамора и туфа показали предельную растяжимость при изгибе в два раза меньше, чем у известняка. При этом кривые деформирования образцов гранита, мрамора и туфа отличаются более крутым изломом кривых в сторону оси напряжений перед разрушением образцов.

На рис. 1-4 представлены амплитудно-энергетическое распределение суммарной энергии импульсов АЭ и дифференциальное приращение энергии импульсов АЭ на этапах нагружения опытных образцов. Из анализа суммарной энергии импульсов АЭ и дифференциального приращения энергии импульсов АЭ на диаграммах нагружения следует отметить, что излучение акустических волн напряжений, вызванное внутренней динамической перестройкой структуры материала под воздействием механической нагрузки для рассматриваемых в исследовании горных пород, имеет существенное как качественное, так и количественное различие.

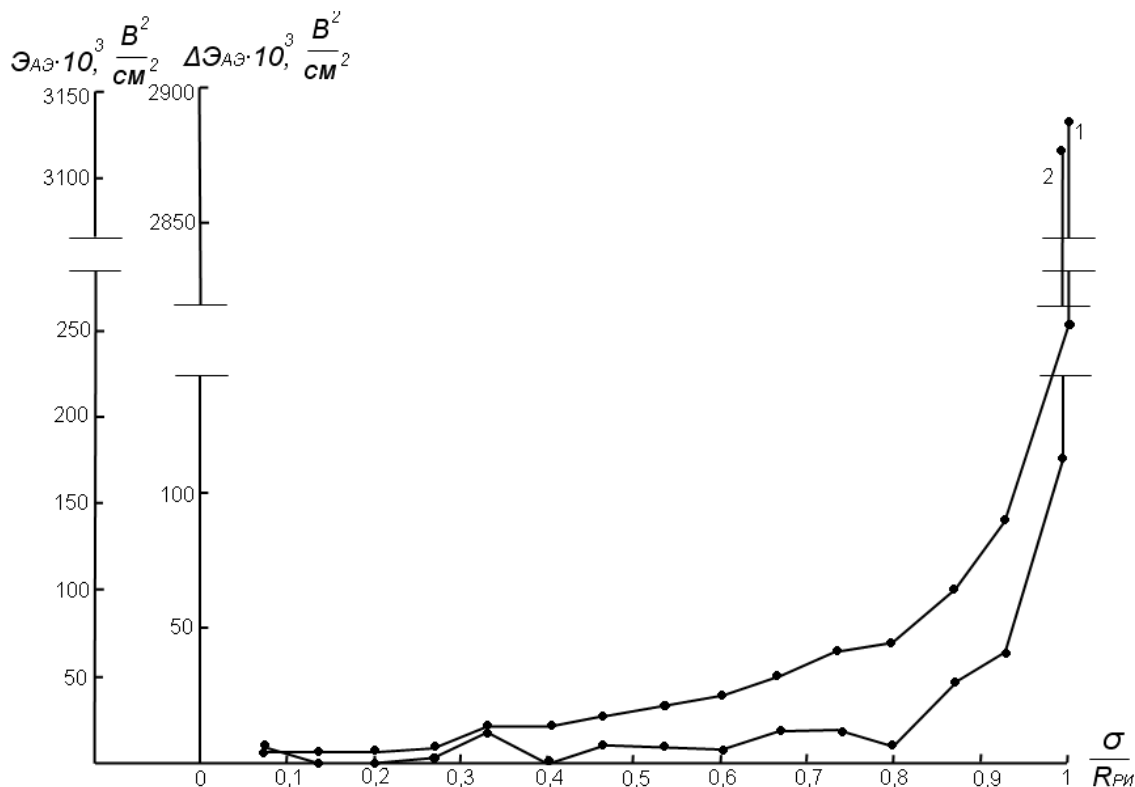


Рис. 1. Зависимость энергии акустической эмиссии $\mathcal{E}_{АЭ}$ (1) и дифференциального приращения энергии акустической эмиссии $\Delta \mathcal{E}_{АЭ}$ (2) гранита от интенсивности нагружения образцов типа I по ГОСТ 29167 при трёхточечном изгибе

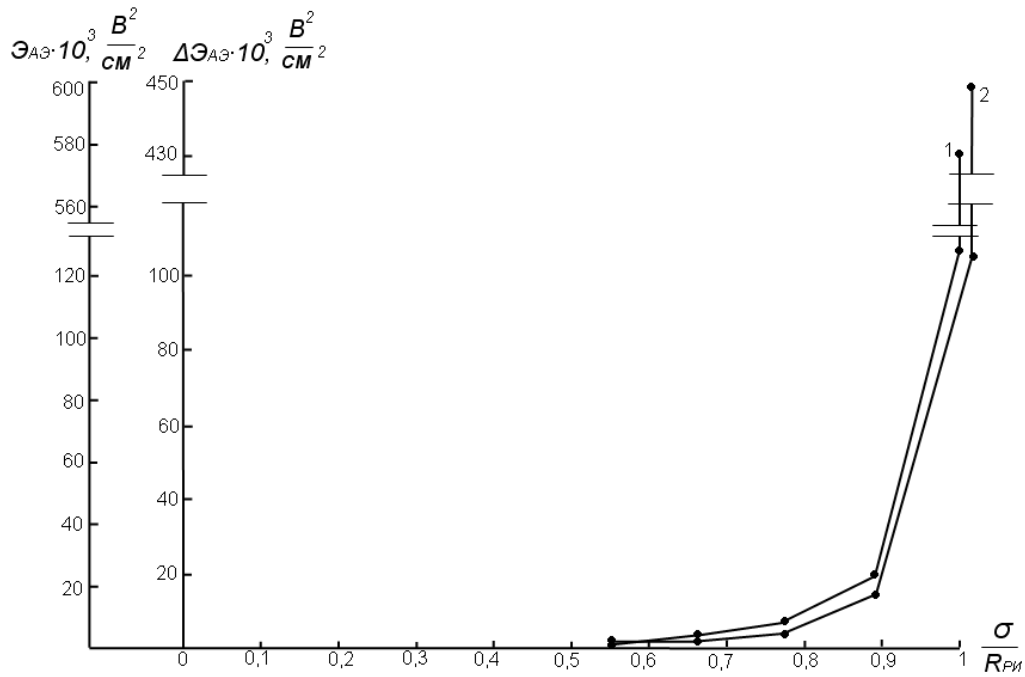


Рис. 2. Зависимость энергии акустической эмиссии \mathcal{E}_{AE} (1) и дифференциального приращения энергии акустической эмиссии $\Delta \mathcal{E}_{AE}$ (2) мрамора от интенсивности нагружения образцов типа Iпо ГОСТ 29167 при трёхточечном изгибе

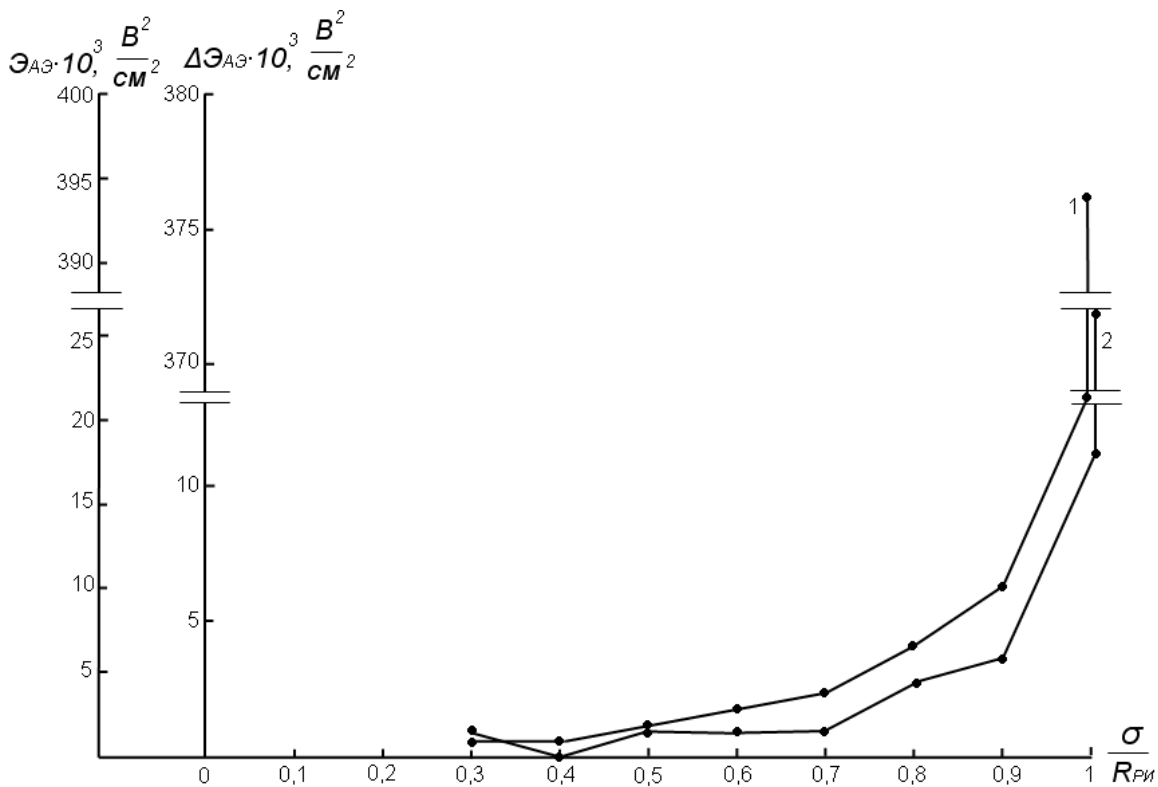


Рис. 3. Зависимость энергии акустической эмиссии \mathcal{E}_{AE} (1) и дифференциального приращения энергии акустической эмиссии $\Delta \mathcal{E}_{AE}$ (2) известняка от интенсивности нагружения образцов типа Iпо ГОСТ 29167 при трёхточечном изгибе

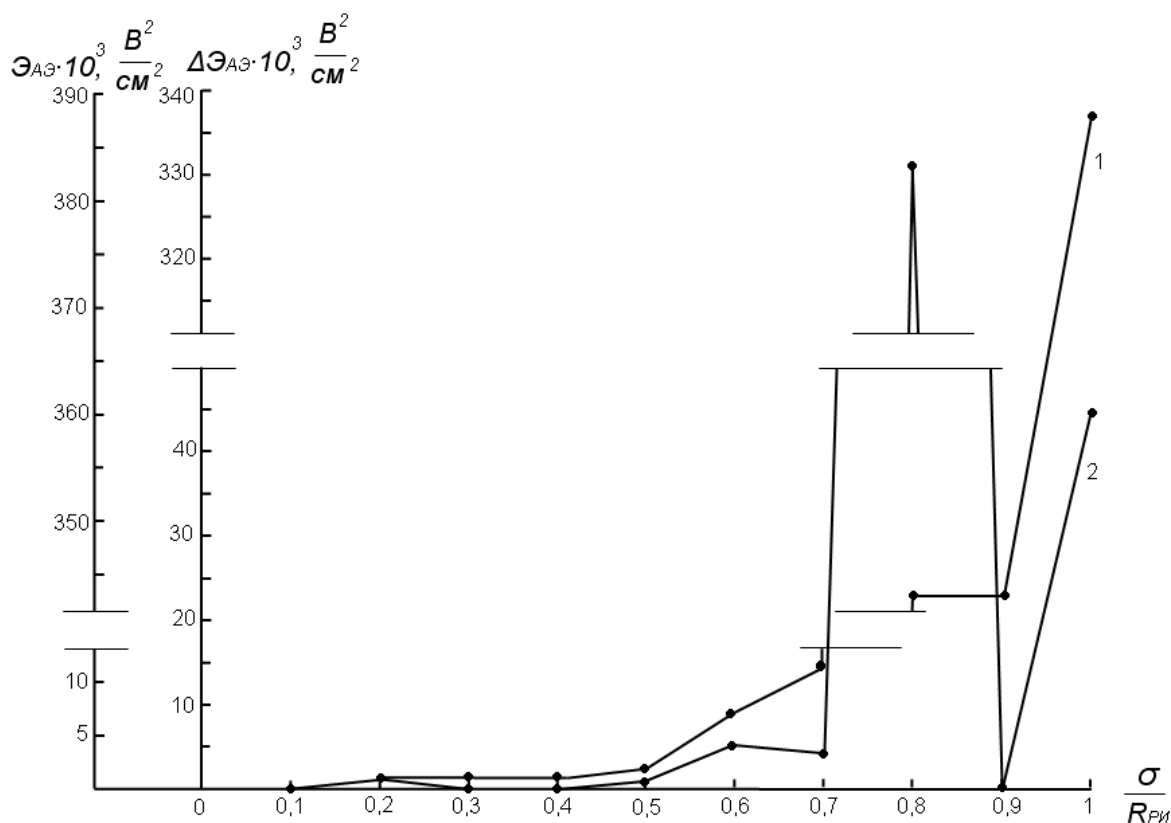


Рис. 4. Зависимость энергии акустической эмиссии $\mathcal{E}_{AЭ}$ (1) и дифференциального приращения энергии акустической эмиссии $\Delta \mathcal{E}_{AЭ}$ (2) арктического туфа от интенсивности нагружения образцов типа I по ГОСТ 29167 при трёхточечном изгибе

Анализируя акустическую эмиссию, полученную на образцах из гранита (рис. 1), следует отметить, что излучение АЭ фиксировали с первого этапа нагружения. При этом до интенсивности напряжения, равного $0,7 R_{pu}$, фиксируется излучение АЭ только при приложении нагрузки. Начиная с этапа $0,8 R_{pu}$, стала проявляться акустическая эмиссия и при выдержке образца под нагрузкой. На следующем этапе выдержки под постоянной нагрузкой зафиксировано значительное дифференциальное приращение излучения АЭ, что свидетельствует о локальной перестройке структуры гранита. Сравнивая характер энергетического распределения АЭ гранита с его коэффициентом внутреннего трения (см. таблицу), который имел наибольшие значения из сравниваемых пород, можно констатировать, что зернистая поликристаллическая структура гранита является типичной композитной структурой, которая характеризуется высокой степенью превращения в теплоту механической энергии, сообщенной ей в процессе деформирования, и сопротивляемостью разрушению, что и подтверждается методами исследования АЭ и внутреннего трения. При этом необходимо обратить внимание на абсолютные значения величин АЭ, которые у гранита значительно превосходят показатели мрамора, а тем более, известняка и туфа.

Так, энергетическое распределение АЭ образцов из мрамора (рис. 2) характеризуется тем, что первые излучения энергии АЭ фиксировали на уровне нагружения $0,5 R_{pu}$. На последующих более высоких уровнях нагружения фиксировали постепенное увеличение излучения импульсов АЭ. И лишь на уровне загрузки, равном $0,85-0,95 R_{pu}$ происходит взрывной выброс энергии импульсов акустической эмиссии, превышающий на один-полтора порядка предыдущий выброс энергии импульсов АЭ. При этом следует подчеркнуть, что образцы из мрамора при выдержке на всех этапах нагружения не излучали АЭ, что свидетельствует об однородности напряженно-деформированного состояния мелкокристаллической весьма совершенной микроструктуры этого материала и отсутствии

пластических деформаций даже перед самым разрушением. По характеру излучения энергии АЭ мрамор вплоть до разрушения деформируется упруго, характер его разрушения весьма хрупкий, и, следовательно, он очень чувствителен к дефектам структуры и характеризуется малой вязкостью разрушения (терциностойкостью).

Анализируя энергетическое распределение импульсов АЭ образцов туфа (рис. 4), следует отметить, что пористый материал обладает большей акустической «шумностью». Уже на четвертом этапе нагружения-выдержки вулканический туф проявляет пластические деформации, являющиеся основным источником акустических сигналов, которые протекают и на всех последующих этапах вплоть до разрушения.

Стохастический характер энергетического распределения импульсов АЭ на кривых нагружения опытных образцов позволяет использовать для анализа процесса зарождения, развития и движения дефектов структуры подходы синергетики, изучающей процессы самоорганизации, развития устойчивости и распада структур. Стохастичность импульсов АЭ на этапах нагружения обусловлена неравновесными фазовыми переходами, отвечающими особой точке (точке бифуркации), при достижении которой скачкообразно изменяются свойства, обусловленные самоорганизацией процесса. По характеру потери устойчивости однородного состояния равновесия и необратимого перехода в неоднородное стационарное состояние, устойчивое относительно малых возмущений, рассматриваемые структуры горных пород относятся к диссипативным структурам.

Анализ зависимостей сопротивления горных пород разрушению по энергетическому распределению импульсов АЭ (рис. 1-4) с позиций синергетики позволяет заключить, что эта зависимость является естественно присущей процессу разрушения – проявлять при разрушении одного и того же материала разные свойства в точках бифуркации, отвечающих смене как типа диссипативных структур, так и микромеханизма разрушения, что подтверждается численными значениями коэффициента изменчивости силового критерия разрушения K_c^* исследуемых материалов.

Таким образом, экспериментальная комплексная оценка силовых, энергетических, деформационных и акустических параметров механического поведения горных пород позволяет предложить критерий конструкционного качества заполнителей K_k при их выборе для бетонов повышенной прочности и надежности. Таким критерием качества, на наш взгляд, может быть безразмерное произведение $K_k = E_\delta \cdot K_{em} \cdot K_c^* \cdot G_c$, а в первом приближении – произведение $E_\delta \cdot K_{em}$, сомножители которого определяют неразрушающим методом исследования с помощью прибора ИКВТ-2. Критерий качества K_k заполнителей из горных пород в определенной мере согласовывает требования, предъявляемые при выборе заполнителя, с современными воззрениями на сущность реальной прочности композитных материалов.

Список литературы

1. Ленг Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице // Композиционные материалы. Том 5. Разрушение и усталость. / Пер. с англ. под ред. Г.П. Черепанова. - М.: Мир, 1978 - С. 9-57.
2. Материаловедение. / Под ред. проф. Б.Н. Арзамасова. Издание 2-е. - М.: Машиностроение, 1986. - 384 с.
3. Броек Д. Основы механики разрушения / Пер. с англ. М.: Высш. шк., 1980. - 368 с.
4. Гузеев Е.А., Леонович С.Н., Милованов А.Ф., Пирадов К.А., Сейланов Л.А. Разрушение бетона и его долговечность // Минск: Тыздзень, 1997. - 170 с.
5. Макридин Н.И., Королев Е.В., Максимова И.Н. Метод акустической эмиссии в строительном материаловедении // Строительные материалы, 2007, № 3. - М.: Наука, № 9, с. 25-27.

6. Прибор для измерения коэффициента внутреннего трения типа ИКВТ-2. Инструкция. - Л.: ЛЭТИ, 1967. - 32 с.

7. ГОСТ 29167-91 Бетоны. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении.

Макридин Николай Иванович - д.т.н., профессор кафедры Технологии строительных материалов и деревообработки Пензенского государственного университета архитектуры и строительства.

E-mail: techbeton@pguas.ru. Тел. (8412)929505.

Максимова Ирина Николаевна - к.т.н., профессор кафедры «Стандартизация, сертификация и аудит качества» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства.

E-mail: maksimovain@mail.ru. Тел. (8412)929501.

Суров Иван Александрович - аспирант кафедры Технологии строительных материалов и деревообработки Пензенского государственного университета архитектуры и строительства.

E-mail: techbeton@pguas.ru. Тел. (8412)929505.

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

УДК 669.1:539.379.4

А.А. Лукин, В.М. Рощупкин, З.С. Лукина, А.К. Тарханов

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПОВЫШЕНИЕ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ МЕДИ

Показано, что в зависимости от геометрии скольжения и степени предварительной деформации условный предел текучести при последующем растяжении увеличивается в 1,5-26 раз. Наибольшее относительное увеличение предела текучести наблюдается после предварительной деформации сжатия, когда появляется принципиальная возможность образования барьеров Ломер-Котрелла в двух, а тем более в пяти направлениях <110>.

Ключевые слова: кристаллографические плоскости и направления, деформация, микрокристаллы (МК), предел текучести, система скольжения, геометрия скольжения

A.A. Lukin, V.M. Roschupkin, Z.S. Lukina, A.K. Tarhanov

INFLUENCE OF PRELIMINARY DEFORMATION ON THE INCREASE OF THE YIELD LIMIT OF FLUIDITY COPPER

It has been shown that depending on sliding geometry and extent of preliminary deformation the conditional yield limit at the subsequent stretching increases in 1,5-26 times. The greatest relative increase in the yield limit is observed after preliminary deformation of compression when it occurs the basic possibility of formation of Lomer-Kotrell barriers in two, and furthermore in five directions

Keywords: crystallographic planes and directions, deformation, microcrystals (MK), yield limit, sliding system, sliding geometry

Введение. Деформация и последующий отжиг являются решающими средствами изменения структуры и структурно-чувствительных механических свойств металлов и сплавов, не испытывающих фазовой перекристаллизации. Последние годы в технике все шире применяются монокристаллы, но, в отличие от поликристаллов, возможности управления структурой и структурно-чувствительными механическими и физическими свойствами в монокристаллах изучены явно недостаточно.

Теоретическая часть. Металлы с гранцентрированной кубической решеткой пластически деформируются по плотно упакованным октаэдрическим плоскостям {111} в плотноупакованных направлениях <110> (системы скольжения). В зависимости от ориентации кристалла по отношению к действующим силам при деформации может действовать от одной до 12 систем скольжения.

Наиболее совершенными среди металлических кристаллов являются микрокристаллы диаметром до 100 мкм, полученные из паровой фазы. Выращенные по методу Бреннера микрокристаллы (МК) меди, использованные в наших исследованиях, имели одно из трех направлений роста <111>, <110> и <100> и были огранены в зависимости от направления роста гранями {100}, {110}, {111} и реже {112}. Для деформации использовались кристаллы диаметром 30-100 мкм и длиной 20-25 мм. В данной статье применяли два вида предварительной деформации микрокристаллов – кручение и сжатие. Скорость предварительной деформации составляла 10^{-3} . Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ определялся на

микромашине при растяжении вдоль оси роста предварительно деформированных при комнатной температуре МК.

Деформация МК сжатием проводилась перпендикулярно одной из боковых граней между поверхностями с шероховатостью R_a 0,02-0,01. Одновременно деформировались два МК одинакового диаметра, удаленные друг от друга на расстояние 8-10 мм. При этих условиях деформирования отклонения осей действующих сил от направлений с выбранными кристаллографическими индексами не превышало 10-15'.

Степень деформации определялась по формуле $\epsilon = \ln(h_0/h_1)$, где h_0 и h_1 – толщина образца до и после деформации соответственно. В связи с малой величиной h_0 с достаточной степенью надежности возможно было регистрировать деформацию не меньшую 0,05.

При осадке МК с трением по контактной поверхности последнее создает сопротивление течению металла в горизонтальной плоскости, разное по величине в направлении оси МК и в направлении, перпендикулярном оси МК и оси сжатия. Направление течения металла в этом случае определяется на основе закона наименьшего сопротивления: «В случае возможности перемещения точек деформируемого тела в различных направлениях каждая точка деформируемого тела перемещается в направлении наименьшего сопротивления». В случае МК отношение ширины грани, к которой было приложено сжимающее усилие, к рабочей длине образца составляло $3-5 \cdot 10^{-2}$. В связи с этим удлинение наблюдалось только на свободных концах кристалла. Участки, в которых наблюдалось удлинение, составляли не более 3 % общей длины образца, они легко удалялись травлением. Это позволяет утверждать, что при сжатии в вышеуказанных условиях реализуется плоскодеформированное состояние.

Как показано в работах [1-4], геометрия скольжения в МК и массивных монокристаллах меди, деформированных сжатием в условиях ограниченного течения, оказалась одинаковой. В табл. 1 даны теоретически предсказанные и наблюдаемые на практике системы скольжения (СС), действующие при сжатии кристаллов разной ориентации.

Таблица 1

Системы скольжения в микрокристаллах меди, действующие при деформации сжатием

Ориентация и тип кристалла	Система скольжения		Распределение систем скольжения в объеме кристалла
	первичная	вторичная	
[100] (001) А	1,4,7,10	-	В объеме всего кристалла
[100] (001) Д	1,4,7,10	$\bar{2}, 3, 5, \bar{6}$ 8, $\bar{9}$, $\bar{11}$, 12	В объеме всего кристалла
[1 $\bar{1}$ 0] (001) А	1, $\bar{2}$	-	То же
[1 $\bar{1}$ 0] (001) Д	1, $\bar{2}$	6, $\bar{9}$	То же
[1 $\bar{1}$ 0] (001) В	1, $\bar{2}$	6, $\bar{9}$	В четных областях с конечной ориентацией [1 $\bar{1}$ 0] (112) В нечетных областях с конечной ориентацией [1 $\bar{1}$ 0] ($\bar{1}$ $\bar{1}$ 2)
	10, $\bar{11}$	$\bar{6}$, 9	
[1 $\bar{1}$ 0] (001) А	$\bar{10}$, 11	-	В объеме всего кристалла
[1 $\bar{1}$ 0] (001) Д	$\bar{10}$, 11	$\bar{1}$, 2	В объеме всего кристалла
[1 $\bar{1}$ 0] (001) В	$\bar{10}$, 11	1, $\bar{2}$	В четных областях с конечной ориентацией [1 $\bar{1}$ 0] (110) В нечетных областях с конечной ориентацией [1 $\bar{1}$ 0] (112)
	6, $\bar{9}$	1, $\bar{2}$	
[$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$] (110)	2, $\bar{10}$ 2, $\bar{10}$	$\bar{1}$, 4, $\bar{5}$ 7, $\bar{8}$, 11	Вблизи контактных поверхностей образца В центре образца

Здесь $[uvw]$ – кристаллографические индексы направления продольной оси МК (ось y); (hkl) – кристаллографические индексы плоскости боковой грани, перпендикулярно которой (ось x) прикладывалось сжимающее усилие. Ось z перпендикулярна плоскости XOY . Системы скольжения занумерованы цифрами. Кристаллографические индексы плоскости и направление скольжения каждой СС расшифрованы в табл. 2. Черта над номером системы означает, что направление скольжения противоположно указанному в табл. 2.

Таблица 2

Системы скольжения. Расшифровка систем скольжения, приведенных в табл. 1

Плоскость скольжения	(111)	($\bar{1}$ 11)	(1 $\bar{1}$ 1)	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)
Направленн скольжения	$[01\bar{1}][\bar{1}01]$ $[1\bar{1}0]$	$[01\bar{1}][101]$ $[\bar{1}\bar{1}0]$	$[0\bar{1}\bar{1}][\bar{1}01]$ $[110]$	$[0\bar{1}\bar{1}][101]$ $[\bar{1}\bar{1}0]$
Индекс системы	1, 2, 3	4, 5, 6	7, 8, 9	10, 11, 12

Геометрия скольжения при деформации кручением МК дана в работах [5, 6].

Итак, благодаря использованию кристаллов трех ориентаций осей роста и различных видов деформации, удалось получить 19 вариантов скольжения. Среди этих вариантов есть такие, когда деформация осуществляется по одной, двум, трем, четырем или шести первичным и по одной, двум, четырем или шести вторичным системам скольжения. При одинаковых условиях деформации геометрия скольжения в МК меди диаметром более 30 мкм не отличается от геометрии скольжения в массивных монокристаллах.

Определенная для каждого монокристалла геометрия скольжения при предварительной деформации приводит к накоплению в них дислокаций с заданными векторами Бюргера в определенных плоскостях скольжения. Это определяет дислокационные реакции и возможность образования дислокационных барьеров. Известно шесть типов дислокационных барьеров, два из них являются асимметричными и находятся на грани устойчивости, образуя вершинные дислокации $1/6 \langle 130 \rangle$ с высокой энергией, поэтому их существование крайне проблематично. Два из оставшихся барьеров – прямой и обратный барьер Ломер-Коттрелла, другие два – барьеры Хирта. Последние также не обладают достаточной стабильностью. Дислокационные барьеры Ломер – Коттрелла (барьеры Л-К) или «сидячие» дислокации Ломер-Коттрелла характерны тем, что их вектор Бюргера не лежит ни в одной из возможных плоскостей скольжения $\{111\}$. Перед барьерами Л-К скапливаются дислокации. Упругие поля напряжений от таких скоплений обуславливают сильное упрочнение ГЦК – монокристаллов.

После малых (1-2 %) степеней предварительной деформации кручения (ϵ) условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) МК меди повышается в 1,5-2 раза. При таких степенях кручения в МК[111] действуют только три первичные системы скольжения в плоскости (111), перпендикулярной продольной оси кристалла. В МК [110] плоскости скольжения двух первичных систем и направления сдвига параллельны оси роста. Следовательно, накопившиеся в процессе предварительной деформации кручения дислокации леса не могут принимать участия в деформации растяжения и сильно повышают напряжение течения в кристаллах данной ориентации.

В МК [110] при $\epsilon = 0,8-1,0$ % включаются две вторичные системы скольжения в плоскостях, наклонных к оси кристалла, с направлением скольжения, перпендикулярным оси роста.

В МК [100] все четыре плоскости скольжения составляют острый угол с осью кристалла, а направление скольжения первичных систем перпендикулярно оси роста. Следовательно, в двух последних случаях при кручении действуют системы, для которых фактор Шмида при последующем растяжении равен нулю, что значительно повышает

напряжение течения. В условиях такой геометрии скольжения в МК [110] и [100] из известных дислокационных барьеров могли формироваться только барьеры Хирта.

В кристаллах [100] и [111] в отличие от МК [110] после деформации кручения на два и менее процента разориентировка кристаллической решетки вокруг любых направлений, перпендикулярных оси кристалла (δ_A), не превышает $3'$, поэтому можно точно вычислить приведенное напряжение сдвига (τ_T).

В МК [100] при факторе Шмида 0,4 с ростом степени деформации кручения от 0 до 2% τ_T увеличивается с 11 до 16 МПа, а в МК [111] (фактор Шмида – 0,27) – с 14 до 19 МПа. Отсюда видно, что принципиальная возможность формирования при кручении в МК барьеров Хирта не приводит к существенному повышению τ_T .

Если степени деформации кручения превышают 2, 3 и 6 % для МК [111], [110] и [100] соответственно, то включаются вторичные системы с направлением скольжения, составляющим острый угол с осью кристаллов. В МК [111] при $\epsilon \geq 12\%$ в любом сечении МК действуют 12 систем скольжения, и может образовываться полная пространственная совокупность барьеров Ломер-Коттрелла. Из девяти вторичных систем скольжения шесть систем с направлениями сдвига, составляющими острые углы с осью кристалла, активны при последующем растяжении, три системы с направлениями скольжения, перпендикулярными оси роста МК, пассивны при растяжении.

В МК [110] при кручении ($\epsilon \geq 18\%$) действуют 3 группы вторичных систем скольжения, различающихся значением скальвающих напряжений в плоскостях {111} и направлениях $\langle 110 \rangle$ тетраэдра Томпсона, из них только одна группа (две системы скольжения) активна при последующем растяжении. В этом случае при кручении в одном сечении МК скольжение реализуется обычно в одной из двух плоскостей скольжения, составляющих острый угол с осью кристалла, Значит, действует максимум девять систем, а накапливающиеся при кручении дислокации образуют не более трех типов (т.е. в трех разных направлениях $\langle 110 \rangle$) барьеров Ломер-Коттрелла.

В МК $\langle 100 \rangle$ при кручении ($\epsilon \geq 6\%$) включаются восемь вторичных систем, активных при последующем растяжении. При этом в одном сечении кристалла, перпендикулярном его оси, скольжение при кручении ($\epsilon \geq 9\%$) реализуется только в двух смежных плоскостях (4 вторичные системы скольжения), что создает принципиальную возможность образования двух типов барьеров Ломер-Коттрелла.

Итак, после малых деформаций кручения ($\epsilon \geq 3\%$) увеличение предела текучести, очевидно, обусловлено накоплением в кристаллах дислокаций, связанных с системами, у которых фактор Шмида при последующем растяжении равен нулю. Включение вторичных систем с направлениями сдвига, составляющими острые углы с осью кристаллов, приводит к дальнейшему повышению предела текучести.

В табл. 3 приведены значения: $\sigma_{0,2}$; относительное превышение предела текучести после больших степеней предварительной деформации $(\sigma_{0,2}^{\epsilon > 0} - \sigma_{0,2}^{\text{исх}}) / \sigma_{0,2}^{\text{исх}}$ по сравнению с исходными, т.е. не подвергнутыми предварительной деформации образцами ($\sigma_{0,2}^{\text{исх}}$); доля (n) от общего числа систем скольжения, действующих при предварительной деформации с нулевым коэффициентом Шмида при последующем растяжении (пассивные системы скольжения); общее число N различных, т.е. по-разному ориентированных в пространстве типов барьеров Ломер-Коттрелла ($N = N' + N''$); число барьеров Ломер-Коттрелла типа N' и N''. Барьеры типа N' могут образовываться в процессе предварительной деформации кручения или сжатия при взаимодействии дислокаций, накапливающихся в МК только при действии пассивных при последующем растяжении систем скольжения. Барьеры типа N'' могут образовываться при взаимодействии дислокаций, накапливающихся в МК при действии пассивных (при растяжении) систем скольжения с дислокациями, накапливающимися в МК при действии систем активных при последующем растяжении.

Как видно из таблицы, при одной и той же степени деформации относительное увеличение предела текучести тем больше, чем больше величина n . Относительное увеличение предела текучести в МК $[1\bar{1}0](001) - A$ после деформации сжатием на 50 % при $n = 1$ равно 14,4, а после деформации кручением МК с той же осью роста даже на 200 % ($n < 1$) не удастся достигнуть этого значения. При этом деформация сжатием в МК $[1\bar{1}0](001) - A$ протекает в одной плоскости и в двух направлениях, т.е. действуют всего две системы скольжения. Таким образом, значение n является решающим фактором, определяющим относительное увеличение предела текучести после предварительной деформации.

Таблица 3

Влияние геометрии скольжения при предварительной деформации на величину предела текучести микрокристаллов меди

Ориентация и тип кристалла	Степень предварительной деформации ϵ , %		Число систем скольжения		$\sigma_{0,2}$, МПа	n	N	N'	$\frac{\sigma_{0,2}^{\epsilon>0} - \sigma_{0,2}^{исх}}{\sigma_{0,2}^{исх}}$	N''
	кручение	сжатие	первичные	вторичные						
[100]	50	-	4	8	148	0,33	2	-	4,3	2
[110]	50	-	2	7	204	0,78	3	1	9,2	2
[111]	50	-	3	9	380	0,5	6	-	6,3	6
[100](001) типа Д	-	50	4	8	241	0,33	6	-	7,6	6
[1 $\bar{1}$ 0](001) типа А	-	50	2	-	308	1,0	-	-	14,4	-
[1 $\bar{1}$ 0](111) типа А	-	50	2	-	308	1,0	-	-	14,4	-
[1 $\bar{1}$ 0](001) типа Д	-	50	2	2	343	1,0	2	2	16,1	-
[1 $\bar{1}$ 0](111) типа В	-	50	4	2	401	1,0	5	5	19,5	-
[1 $\bar{1}$ 0](001) типа В	-	50	4	2	435	1,0	5	5	20,8	-
[110]	200	-	2	7	270	0,78	3	1	13,5	2
[111]	200	-	3	9	596	0,5	6	-	10,5	6
[1 $\bar{1}$ 0](001) типа В	-	80	4	2	540	1,0	5	5	26,0	-
[1 $\bar{1}$ 0](111) типа В	-	80	4	2	506	1,0	5	5	24,3	-
[$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$](110)	-	80	2	6	380	0,5	2	-	6,3	2
поликристалл отожженный	-	-	-	-	75	-	-	-	-	-
поликристалл волооченный	80	-	-	-	350-	-	-	-	3,7	-

Принципиальная возможность образования при сжатии барьеров Ломер-Котрелла типа N' в МК $[1\bar{1}0](001) - Д$ и $В$ и $[1\bar{1}0](111) - В$ приводит к дополнительному относительному увеличению предела текучести.

Из данных табл. 3 видно, что в поликристаллической проволоке, деформированной волочением на 80 %, относительное увеличение предела текучести по сравнению с исходным отожженным образцом существенно меньше, чем в деформированных сжатием микрокристаллах с контролируемой геометрии скольжения.

Заключение. Таким образом, в зависимости от геометрии скольжения и степени предварительной деформации условный предел текучести при последующем растяжении увеличивается в 1,5-26 раз. После одной и той же степени предварительной деформации относительное увеличение предела текучести будет тем меньше, чем меньше будет доля (n) от общего числа систем скольжения, действующих при предварительной деформации, у которых коэффициент Шмида равен нулю при последующем растяжении. Принципиальная возможность образования барьеров Ломер-Коттрелла типа N'' приводит к малому относительному увеличению предела текучести. Наибольшее относительное увеличение предела текучести наблюдается после предварительной деформации сжатия при $n = 1$, особенно когда появляется принципиальная возможность образования барьеров Ломер-Коттрелла типа N' в двух, а тем более в пяти направлениях $\langle 110 \rangle$.

Список литературы

1. Беликов А.М., Постников В.С., Жигунов В.В., Лукин А.А.. Дислокационный возврат в нитевидных кристаллах меди, деформированных сжатием // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. - 1973. - № 4. - С. 185.
2. Беликов А.М., Постников В.С., Косилов А.Т., Жигунов В.В., Кузмищев В.А. Влияние геометрии скольжения на протекание дислокационного возврата в деформированных нитевидных кристаллах меди // АН СССР. Физика металлов и металловедение. - 1974. - Т. 37, № 4. - С. 857
3. Беликов А.М., Горелик С.С., Жигунов В.В., Макаров В.В. Влияние геометрии скольжения на критическую степень деформации монокристаллов меди // АН СССР. Физика металлов и металловедение. - 1975. - Т. 39, № 2. - С. 390.
4. Беликов А.М., Лукин А.А.. Особенности геометрии скольжения в микрокристаллах железа при деформации сжатием // АН СССР. Физика металлов и металловедение. - 1986. - Т. 62, № 2. - С.273.
5. Постников В.С., Беликов А.М., Косилов А.Т., Кузмищев В.А. Влияние геометрии скольжения на развитие процесса полигонизации в НК меди // АН СССР. Физика металлов и металловедение. - 1974. - № 2. - С.94.
6. Косилов А.Т., Беликов А.М., Кузмищев В.А. Ориентационная зависимость дислокационного возврата в НК меди // Кристаллография. - 1974. - Т.19. - № 3. - С. 603.

Лукин Анатолий Александрович - к.ф.-м.н., доцент кафедры физики металлов Воронежского государственного технического университета. E-mail: vax_serg@mail.ru.

Рощупкин Валерий Михайлович - к.т.н., доцент кафедры физики металлов Воронежского государственного технического университета. E-mail: vax_serg@mail.ru.

Лукина Зоя Семеновна - к.п.н., доцент кафедры физики металлов Воронежского государственного технического университета. E-mail: vax_serg@mail.ru.

Тарханов Андрей Константинович - к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: anvetkin@yandex.ru. Тел.(473)2715004.

**А.И. Дмитренко, О.Н. Филимонова, Н.С. Никулина,
С.С. Никулин, Г.Ю. Вострикова**

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ДРЕВЕСИНЫ И ИЗДЕЛИЙ НА ЕЕ ОСНОВЕ

В статье описывается способ модификации нефтеполимерной смолы на основе фракции C₉ и ее применение для улучшения свойств древесины на примере осины. Исследования проводили с использованием метода планирования эксперимента по схеме греко-латинского квадрата четвертого порядка.

Ключевые слова: промышленные отходы, древесина, композиционные материалы, углеводородная фракция C₉, нефтеполимерные смолы, коагулюмы, бутадиен-стирольные каучуки

A.I. Dmitrenkov, O.N. Filimonova, N.S. Nikulina, S.S. Nikulin, G.Y. Vostrikova

APPLICATION OF THE MODIFIED PETROPOLYMERIC PITCH FOR THE IMPROVEMENT PROPERTIES OF WOOD AND PRODUCTS ON ITS BASIS

In the recent paper the way of updating of petropolymeric pitch on the basis of C₉ fraction and its application for the improvement properties of wood is described on the example of aspen. Researches were carried out with the use method of planning experiment according to the scheme of the fourth order Greek-Latin square.

Keywords: industrial wastes, wood, composite materials, hydrocarbonic fraction C₉, petropolymeric pitches, butadien-styrene rubbers

Введение. В настоящее время большое внимание уделяется охране окружающей среды. Решение этих задач непосредственно связано с переработкой и использованием различных промышленных отходов, которые могут быть с успехом применены для улучшения свойств промышленных материалов, таких как древесина и древесные композиционные материалы. Разработка новых технологий использования вторичного сырья способствует увеличению производительности процессов, более полному и экономичному использованию дорогостоящего сырья, расширению ассортимента выпускаемой продукции.

Одним из таких побочных продуктов предприятий нефтехимической промышленности является углеводородная фракция C₉. На её основе в настоящее время в промышленных масштабах освоен выпуск нефтеполимерной смолы, используемой в качестве пленкообразующего в лакокрасочных составах [1]. Одним из основных достоинств данного продукта является его низкая цветность (менее 100 ед. ЙМШ), что позволяет его использовать в светлых лакокрасочных материалах. В работе [1] показана модификация нефтеполимерных смол малеиновым ангидридом, акриловыми мономерами и их эфирами, позволяющая снизить их окисляемость. Модифицированные малеиновым ангидридом нефтеполимерные смолы могут быть использованы в производстве бумаги, картона и др.

Перспективным направлением применения модифицированных нефтеполимерных смол является их использование в качестве пропиточных составов для улучшения свойств древесины и древесных плитных материалов [2-3]. В качестве модифицирующих агентов нефтеполимерных смол применяли вторичный пенополистирол [2] или малеиновую кислоту [3].

Другими побочными продуктами являются коагуломы, образующиеся при производстве синтетических каучуков, в частности, получаемых методом эмульсионной (со)полимеризации, представляющие собой конгломерат из разветвленных и сшитых макромолекул каучука. Коагуломы отлагаются на технологическом оборудовании на различных этапах производства синтетических каучуков. Данный отход до настоящего времени не нашел пока своего эффективного применения. Кроме того, большое количество каучуковых остатков накапливается на очистных сооружениях. Данные каучуковые остатки представляют собой смесь мелкодисперсной каучуковой крошки, уносимой с промывными водами из цехов выделения каучуков из латекса.

Кроме того, в промышленных масштабах образуются также некондиционные каучуки, т.е. каучуки, имеющие отклонения от предъявляемых требований. Данные отклонения отмечаются в получаемой продукции в момент пуска технологического оборудования после его остановки на ремонт, смены марки выпускаемого каучука и др.

Теоретическая часть. Интересным направлением в этом плане является рассмотрение возможности модификации нефтеполимерной смолы, полученной из фракции C_9 , коагуломом от производства бутадиен-стирольного каучука, осуществляемой путем их совместной высокотемпературной переработки. Данный процесс должен сопровождаться преимущественной деструкцией макромолекул бутадиен-стирольного каучука и получением композита сложного состава, включающего продукты деструкции бутадиен-стирольного каучука, продукты его взаимодействия с нефтеполимерной смолой и др. Полученный композит может найти свое применение в композиционных лакокрасочных составах, в шинной и резинотехнической промышленности, в качестве пропиточных составов древесины и изделий на её основе.

Из анализа опубликованных ранее работ [4-6] можно сделать вывод, что в процессе деструкции полимеров протекают две конкурирующие реакции: реакции, сопровождающиеся уменьшением молекулярной массы полимерных молекул (деструкция), и реакция, приводящая к увеличению молекулярной массы (структурирование). Какой из этих процессов будет доминировать, определяется природой полимера, размером макромолекул, условиями проведения реакции. Так, в работах [4-6] было отмечено, что сначала доминирует процесс деструкции (разрыв полимерных цепей), т.е. уменьшение молекулярной массы полимера. После накопления в системе достаточно большого количества молекул с невысокими значениями молекулярных масс (500-1500) в системе начинают доминировать процессы структурирования, приводящие к увеличению вязкости системы и молекулярной массы. Таким образом, варьируя условия обработки (температуру, катализатор, давление, концентрацию, продолжительность) можно получать материалы с требуемым набором свойств. Так, например, для применения в пропиточных составах требуется получить продукт, обладающий невысокими значениями молекулярных масс (олигомер), который легко будет проникать в проводящие элементы такого материала, как древесина и другие пористые системы. Важно при этом отметить, что процесс деструкции как правило протекает в присутствии кислорода и кислородсодержащих соединений (пероксидов), что приводит к появлению у получаемых продуктов кислородсодержащих функциональных групп, придавая им ряд новых свойств, т.е. неполярные материалы приобретают полярность. Это особенно важно в случае применения данных продуктов в пропиточных составах, применяемых для защиты древесных материалов, содержащих большое количество гидроксильных, карбонильных и других функциональных групп. Наличие таких групп у модификатора будет способствовать их взаимодействию с функциональными группами компонентов древесины с образованием как водородных связей, так и прочного полимерного каркаса. Уменьшается такой недостаток модификатора как вымываемость из изделий в процессе их эксплуатации и др. У древесного материала увеличивается плотность, и он приобретает повышенную прочность, а также улучшенные водоотталкивающие свойства. Кроме того, древесина малоценных пород приобретает в зависимости от модификатора окраску от светло-

коричневого до темно-коричневого тона и приближается по свойствам к древесине ценных пород.

Экспериментальная часть. На первом этапе данной работы проводили модификацию нефтеполимерной смолы на основе фракции С₉ следующим образом.

В реактор загружали нефтеполимерную смолу на основе фракции С₉, растворитель (ксилол) и вводили отходы от производства бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30 АРК в количестве 2-6 мас.% на смолу. Реактор герметично закрывали и процесс проводили при 180 °С в течение 8-24 часов.

Ход процесса контролировали по изменению вязкости системы, молекулярной массы и бромного числа путем периодического отбора проб из реактора. Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

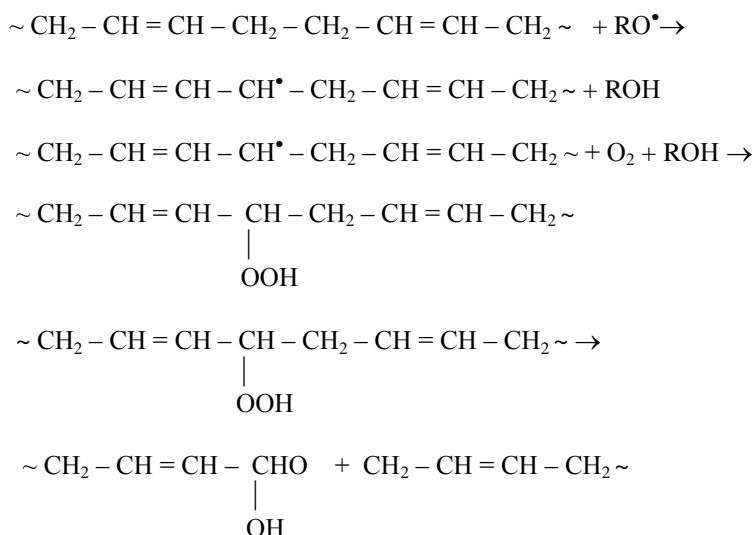
Анализируя экспериментальные результаты, представленные в таблице, можно сделать вывод, что увеличение содержания доли отходов производства бутадиен-стирольного каучука в нефтеполимерной смоле на основе фракции С₉ приводит к увеличению вязкости системы, возрастанию молекулярной массы и снижению бромного числа, характеризующего неопределенность.

Таблица

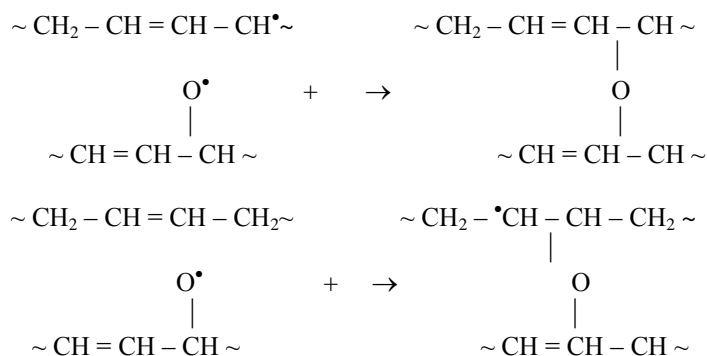
Изменение бромного числа и молекулярной массы от продолжительности взаимодействия

Продукты	Продолжительность взаимодействия, ч	Бромное число, мг Br ₂ /100 г	Молекулярная масса
Исходная нефтеполимерная смола на основе фракции С ₉	-	139,7	560
Нефтеполимерная смола на основе фракции С ₉ с 2 мас.% СКС-30 АРК	8	145,3	690
	16	115,7	640
	24	86,1	590
Нефтеполимерная смола на основе фракции С ₉ с 4 мас.% СКС-30 АРК	8	147,3	770
	16	130,9	700
	24	112,1	630
Нефтеполимерная смола на основе фракции С ₉ с 6 мас.% СКС-30 АРК	8	170,2	810
	16	156,3	780
	24	139,8	720

Снижение неопределенности (количества двойных связей) может быть связано с тем, что в процессе высокотемпературной переработки смеси двух материалов, один из которых обладает невысокой, а другой высокой молекулярной массой, в первую очередь принимают участие двойные связи. Процесс деструкции полимерных цепей достаточно хорошо изучен и описан в ряде работ [4, 5] и может быть представлен в следующем виде:



Учитывая, что в исследуемой системе образуется большое количество радикалов, можно предположить, что наряду с процессом деструкции в системе протекают и обратные процессы – структурирования, в которых также принимают активное участие двойные связи:



Это приводит к повышению вязкости системы за счет увеличения молекулярной массы образующихся продуктов.

Процессы структурирования начинают доминировать над процессами деструкции в том случае, когда в системе содержание молекул с высокой молекулярной массой достигнет определенного минимального значения. Этот минимум молекулярных масс находится в пределах 500-1500. То есть полимер как полимер в данном случае перестает существовать и переходит в разряд олигомеров. Олигомеры же характеризуются двойственностью, проявляя в одном случае свойства мономеров, а в другом случае – свойства полимеров.

Обладая невысокими значениями молекулярных масс, и соответственно, малыми размерами, данные молекулы должны относительно легко проникать в пористые материалы, заполняя производственные дефекты, повышая прочностные показатели и водоотталкивающие свойства изделий. Особый интерес в этом плане представляет использование олигомерных продуктов в деревообрабатывающей промышленности, так как древесина и материалы на ее основе обладают повышенной чувствительностью к действию влаги.

На втором этапе данных исследований полученные модифицированные нефтеполимерные смолы были использованы в качестве пропиточных составов для древесины малоценных пород.

Для пропитки был взят продукт, полученный при содержании отхода СКС-30 АРК 6 мас. % (обработку проводили 16 ч при 180 °С) и обладающий следующими показателями: содержание продукта в растворе ~ 50 мас.%; бромное число ~ 135 мг Br₂/100 г; молекулярная масса 750.

Оценку эффективности применения нефтеполимерной смолы, модифицированной отходами производства бутадиенстирольного каучука в качестве пропиточного состава, изучали на образцах древесины осины стандартных размеров 20×20×30 мм. Пропитку осуществляли следующим образом. В пропиточную ванну загружали углеводородный раствор модифицированной нефтеполимерной смолы, нагревали до заданной температуры и погружали в него образцы древесины, выдерживая в течение установленного времени. После чего образцы древесины извлекали из ванны и подвергали термообработке. Содержание в древесине модификатора определяли гравиметрическим методом.

Исследования проводили с использованием метода планирования эксперимента по схеме греко-латинского квадрата четвертого порядка [7].

В качестве факторов, оказывающих наиболее существенное влияние на свойства получаемых модифицированных образцов древесины осины, выбраны: температура пропиточного состава, продолжительность пропитки, температура и продолжительность термообработки. Для каждого фактора взяты четыре уровня варьирования: температура пропитки (фактор А) – 60, 80, 100, 120 °С; продолжительность пропитки (фактор В) – 1, 3, 5, 7 ч; температура термообработки (фактор С) – 110, 130, 150, 170 °С; продолжительность термообработки (фактор D) – 1, 3, 5, 7 ч.

Свойства древесины осины, подвергнутой модифицирующей пропитке, контролировали по изменению таких показателей как водопоглощение, разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях через одни и тридцать суток.

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что наиболее существенное влияние на гидрофобные свойства обработанной древесины оказывают продолжительность пропитки в растворе модифицированной нефтеполимерной смолы, температура и продолжительность термообработки.

Выводы

1. Модификация нефтеполимерной смолы отходом производства бутадиен-стирольных каучуков – коагулятом приводит к повышению молекулярной массы получаемого продукта и снижению бромного числа, характеризующего наличие двойных связей в соединениях.

2. Увеличение продолжительности высокотемпературной обработки с 8 до 24 часов приводит к снижению бромного числа и молекулярной массы получаемых продуктов.

3. Использование модифицированных нефтеполимерных смол для пропитки древесины малоценных пород позволяет повысить показатели влагостойкости и водостойкости изделий.

Список литературы

1. Думский Ю. В. Нефтеполимерные смолы : учеб. пособие. - М.: Химия, 1988. - 168 с.
2. Черная А.Н., Никулин С.С. Модификация нефтеполимерной смолы из фракции С₉ вторичным пенополистиролом и ее применение для защитной обработки древесины // Химическая промышленность сегодня. - 2009. - № 4. - С. 28–33.
3. Черная А.Н., Никулин С.С. Модификация нефтеполимерной смолы из фракции С₉ малеиновой кислотой и ее применение для защитной обработки древесины // Химическая промышленность. - 2007. - Т. 84. - № 7. - С. -340-346.
4. Грасси Н., Скотт Д. Деструкция и стабилизация полимеров. - М.: Мир, 1988. - 446 с.
5. Пчелинцев В.В. Термоокислительная деструкция диеновых каучуков. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. - 52 с.
6. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Заикова Г.Е.- СПб.: Научные основы и технологии, 2008. - 422 с.

7. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие. - М.: Высш.шк., 1985. - 328 с.

Дмитренко Александр Иванович - к.т.н., доцент кафедры химии Воронежской государственной лесотехнической академии. E-mail: chem@vglta.vrn.ru. Тел. раб. 2537659; дом. 2357480; моб. 8(903)6532267.

Филимонова Ольга Николаевна - д.т.н., профессор кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности Воронежского государственного университета инженерных технологий. E-mail: olga270757@rambler.ru. Тел. раб. 2496024; дом. 2483717; моб. 8(920)2119463.

Никулина Надежда Сергеевна - к.т.н., ст. науч. сотр. НИС Воронежской государственной лесотехнической академии. E-mail: noodl-on-sky@mail.ru. Тел. раб. 2536722; дом. 2273693; моб. 8(950)7661515.

Никулин Сергей Саввович - д.т.н., профессор кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности Воронежского государственного университета инженерных технологий. E-mail: Nikulin_sergey48@mail.ru. Тел. раб. 2496024; дом. 2273693; моб. 8(920)2145095.

Вострикова Галина Юрьевна - к.х.н., ст. препод. кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vostr76-08@live.ru. Тел. раб. 2369350; дом. 2743655; моб. 8(908)1396203.

А.А. Лукин, А.К. Тарханов, О.А. Лукин, В.А. Глухов

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Исследовано влияние деформации и вакуумного отжига на образование поверхностных дефектов типа прижогов и микротрещин и снижение газонасыщения поверхности.

Ключевые слова: газонасыщенные слои, прижог, микротрещина, вакуумный отжиг, травимость, титановый сплав

A.A. Lukin, A.K. Tarkhanov, O.A. Lukin, V.A. Gluhov

IMPROVEMENT OF VACUUM ANNEALING TECHNOLOGY OF TITANIC ALLOYS

The influence of deformation and vacuum annealing on the formation of surface defects of cauterization and microcracks type and the decrease in the gas saturation of its surface have been investigated.

Keywords: gas saturation layers, cauterization, microcrack, vacuum annealing, titanic alloy

Введение. При выборе технологических параметров термической обработки титана и его сплавов следует учитывать их взаимодействие с газами при нагреве, выдержке и охлаждении.

На поверхности металла образуется оксид и водород, который частично переходит в молекулы и уходит в атмосферу, а остальная его часть переходит в титан. Оксид постепенно растворяется, образуя газонасыщенный слой. Окисление титана в парах воды происходит более интенсивно, чем в чистом кислороде из-за образования неплотной пленки оксида. Степень наводороживания возрастает с повышением влажности воздуха.

Водород вызывает водородную хрупкость. Если водород проник в металл в недопустимых количествах, его можно удалить из металла только вакуумным отжигом. Кислород проникает в титан неглубоко, но при вакуумном отжиге не удаляется из титана. Газонасыщенные слои снимают травлением [1], механическими способами.

Хотя азот составляет основную массу атмосферы, титан и его сплавы практически с ним не реагируют при термической обработке, так как кислород является более активным газом и вытесняет азот из зоны взаимодействия.

При изучении механизмов окисления титана необходимо учитывать не только формирование окисного слоя и диффузионные процессы в нем, но и процесс растворения кислорода в металле.

Газонасыщенные слои, образовавшиеся при высоких температурах, снижают механические свойства титановых сплавов, особенно сильно при циклических нагрузках. Под действием напряжения газонасыщенные слои растрескиваются и образуются микротрещины, облегчающие разрушение.

Этим объясняется актуальность и интерес к разработкам способов более надежной защиты деталей от окисления в процессе вакуумного отжига.

Теоретическая часть. Выявление поверхностного насыщения кислородом и азотом (альфирования) и его величины проводятся путем определения микротвердости. Допустимое значение перепада микротвердости поверхности относительно сердцевины не должно превышать 25 %.

Титановые сплавы окисляются при нагреве на воздухе в меньшей степени, чем титан. Интенсивность окисления ($\alpha+\beta$)- сплавов увеличивается с повышением содержания в них β -стабилизаторов.

Основное назначение вакуумного отжига – снижение содержания водорода в металле до таких низких концентраций, при которых исключено развитие водородной хрупкости в течение всего ресурса эксплуатации. Вместе с тем решается ряд дополнительных проблем:

- исключается взаимодействие титановых сплавов с кислородом воздуха, так что не образуется недопустимый по толщине альфириванный слой, приводящий к снижению механических свойств, особенно циклической выносливости;

- снижаются остаточные напряжения, что особенно важно для сварных конструкций, в которых остаточные напряжения могут достигать предела текучести;

- обеспечивается с помощью специальных приспособлений формирование заданных геометрических форм конструкции.

Максимально безопасно допустимые концентрации водорода в титановых конструкциях оценивают по соотношению

$$C_{без} = C_{кр}/n \quad (1)$$

где n – коэффициент запаса, аналогичный коэффициенту запаса при расчетах на прочность, зависящий от химического состава сплава, содержания примесей, уровня прочности, неравномерности распределения водорода, технологии изготовления детали.

Водород в металле обладает большой диффузионной подвижностью и легко перемещается в поле напряжений к области наибольшего растяжения [2]. Стационарное распределение водорода в поле напряжений описывается, как

$$C_{\sigma} = \exp C_0 \left(\frac{V_n \sigma_n}{RT} \right) \quad (2)$$

где C_{σ} и C_0 – концентрации водорода в поле напряжений и средняя концентрация водорода; V_n - парциальный молярный объем водорода; σ_n - гидростатическое напряжение; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Для снижения остаточных напряжений титановые детали отжигают (при этом водород равномерно распределяется по объему металла) и применяют вакуумный отжиг (водород из металла удаляется), но в процессе эксплуатации водород вновь скапливается местах наибольших растягивающих напряжений [3]. Чем выше уровень прочности сплава, тем больше для него должен быть n .

Оценить $C_{доп}$ можно, если известно изменение концентрации водорода в процессе изготовления деталей ($\Delta C_{тех}$)

$$C_{доп} = C_{без} - \Delta C_{тех} \quad (3)$$

Термическая обработка в вакууме «оказывает специфическое и не всегда благоприятное влияние на работоспособность изделий» [4]. Для сплава ВТ20 было зафиксировано снижение предела усталости (на базе 10^7 циклов) после отжига в вакууме по сравнению с отжигом в воздушной среде для гладких образцов на 16 % и на 20 % - для сварных образцов. В качестве отрицательного фактора указывалось на наличие вакуумного зернограницного растрескивания металла.

Обсуждение результатов. На примере образцов из сплава ВТ22 было изучено влияние режимов шлифования на структуру поверхности и выявления дефектов, связанных с явлениями локального разогрева поверхности в зоне контакта металла с инструментом.

В качестве переменного параметра выбрана глубина резания на окончательной стадии шлифования за два прохода: 0,005; 0,01; 0,03; 0,06; 0,08; 0,1 мм/дв х.

Шлифование по оптимальному режиму не сопровождается прижогами и микротрещинами. С увеличением глубины резания частота прижогов на поверхности и их площади возрастают; при слабом травлении в течение 30 с обнаруживается при увеличении микротрещины в 500 раз. При глубине резания свыше 0,06 мм/дв х трещины имеют тенденцию к образованию сеток с большей или меньшей замкнутостью ячеек. На рис. 1а показан бездефектный участок шлифованной поверхности; на рис. 1б – участок с прижогом (зоной низкой травимости); рис. 1в участок с прижогами и микротрещинами.

Для исследования влияния отжига на «рассасывание» кислорода вглубь металла были выбраны образцы со шлифованной поверхностью, на которых обнаружены микротрещины на участках прижогов только после внедрения макроиндентора к прибору ТК – 2.

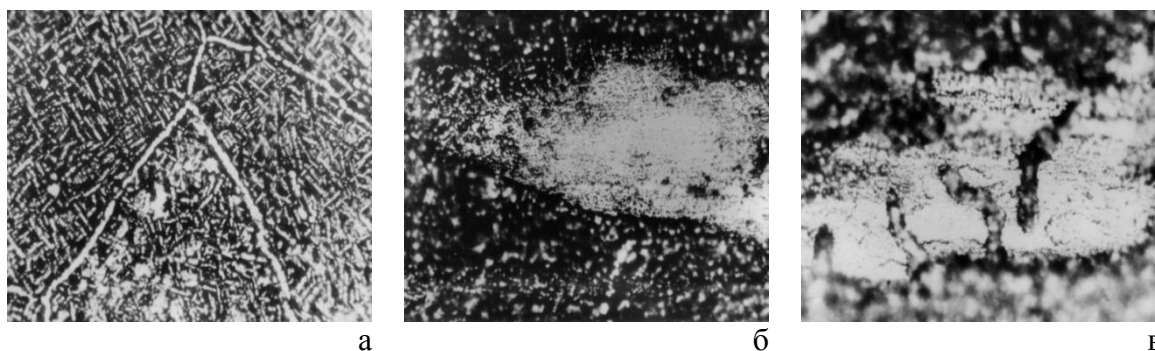


Рис. 1. Микроструктура шлифованной поверхности после химического травления, $\times 500$ (а – прижоги отсутствуют, б – прижог без микротрещин; в – прижоги с микротрещинами)

На рис. 2а показаны типичные участки периметра отпечатков с микротрещинами. После проведения вакуумного отжига в условиях, максимально исключающих дополнительное газонасыщение шлифованной поверхности, снова были сделаны отпечатки индентора и просмотрены их периметры на предмет обнаружения микротрещин в зонах, примыкающих к первоначальным отпечаткам. Как следует из рис. 2б микротрещины после вакуумного отжига обнаружены не были.

Таким образом, при обнаружении в результате химического травления шлифованной поверхности образцов – свидетелей прижогов без следов микротрещин целесообразно проводить вакуумный отжиг с целью «рассасывания» кислорода с участков прижогов и создания такого состояния приповерхностного слоя, когда при эксплуатации детали будет исключена возможность образования в зоне бывшего прижога микротрещин.

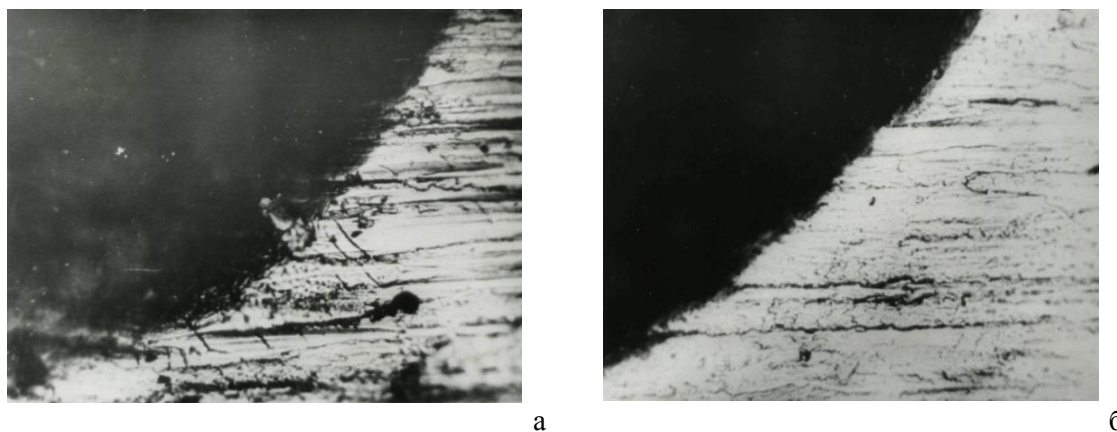


Рис. 2. Деформированная поверхность по периметру отпечатка а - зона прижога после шлифования, $\times 500$; б - после шлифования и вакуумного отжига, $\times 500$

На примере сплава ОТ4, предварительно отожженного при 750 °С в течение 2 часов («исходное» состояние), на рис. 3 иллюстрируется характер разрушения окисленной поверхности после дополнительных «рассасывающих» отжигов: 660 °С в течение 10 ч; 750 °С в течение 5 ч; 750 °С в течение 10 ч.

Из листовых титановых сплавов толщиной $3 \cdot 10^{-3}$ м изготавливают образцы. До отжига на стороне, противоположной исследуемой, делается V образный надрез на глубину 0,7 - 0,8 толщины листа. После отжига образцы доводятся до разрушения. Достаточно развитые по протяженности и частоте микротрещины сменяются в результате «рассасывающих» отжигов короткими микротрещинами. И после отжига 750 °С в течение 10 ч микротрещины не наблюдаются, что соответствует исчезновению хрупкого газонасыщенного слоя.

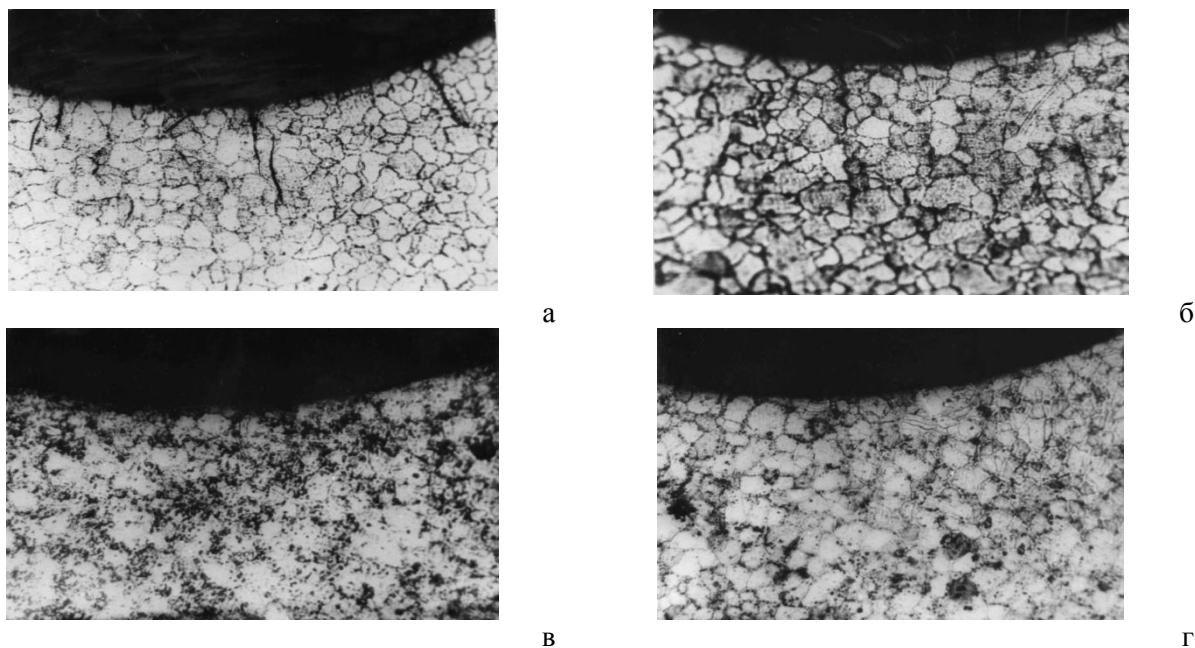


Рис. 3. Характер разрушения окисленной поверхности сплава ОТ4 после отжига; $\times 400$
(а – 750 °С, 2 ч, б.э.; б – 750 °С, 2 ч, б.э. + 660 °С, 10 ч, фольга; в – 750 °С, 2 ч, б.э. + 750 °С, 5 ч, фольга;
г – 750 °С, 2ч, б.э. + 750 °С, 10 ч, фольга)

Заключение. Таким образом, при шлифовании титанового сплава ВТ22 оптимальная глубина резания - 0,005 мм/дв х, при которой поверхностные дефекты не возникают. Образующиеся при шлифовании прижоги удаляются при проведении вакуумного отжига по режиму: 750 °С в течение 2 ч, экран - фольга. А для сплава ОТ4 «рассасывающий» отжиг при 750 °С в течение 10 ч, экран – фольга обеспечивает отсутствие хрупкого газонасыщенного слоя на поверхности металла.

Список литературы

1. Борисова Е.А., Бочвар Г.А. Металлография титановых сплавов. - М.: Металлургия, 1980. - 464 с.
2. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. - М.: Металлургия, 1974. - 368 с.
3. Тиванова О.В. Процессы локализации деформации, сопровождаемые структурно-фазовыми изменениями в металлах (Ni, Mo) и сплавах (12X18H10T, 08X16H11M3, 03X20H45M4БРЦ), облученных нейтронами и альфа-частицами // Деформация и разрушение материалов. - 2007. - № 1. - С. 88 - 97.

4. Батраков В.В. Коррозия конструкционных материалов: справочник. - М.: Интернет инжиниринг, 2000. - 345 с.

Лукин Анатолий Александрович - к.ф.-м.н., доцент кафедры физики металлов Воронежского государственного технического университета. E-mail: vax_serg@mail.ru; toto_luk@mail.ru.

Тарханов Андрей Константинович - к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: anvetkin@yandex.ru.

Лукин Олег Анатольевич - к.ф.-м.н., доцент кафедры экономики МИИТ (Воронежский филиал)

Глухов Виктор Алексеевич - студент, гр ФМ -031, ВГТУ.

УДК 691.421

А.А. Суслов, А.М. Усачев, А.Е. Турченко, Д.И. Черных

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ МАССОПОДГОТОВКИ И ФОРМОВАНИЯ СТЕНОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

В статье дана характеристика существующих способов изготовления керамических изделий. Рассмотрено влияние способов массоподготовки глинистого сырья и формования кирпичного сырца на качество керамических изделий и на их физико-механические свойства.

Ключевые слова: *пластическое формование, полусухое прессование, жесткое формование, физико-механические свойства, качество.*

A.A. Suslov, A.M. Usachyov, A.E. Turchenko, D.I. Chernykh

COMPARATIVE ANALYSIS OF FORMATIONS OF WALL POTTERY

In the present paper, the characteristic of existing ways of manufacturing of pottery is given. Influence of ways of clay raw materials and brick raw formation on the quality of pottery and on their physicommechanical properties is considered.

Keywords: *plastic formation, moist pressing, rigid formation, physicommechanical properties, quality.*

Керамические стеновые изделия (кирпичи и камни) в настоящее время являются одними из самых распространенных строительных материалов. Это обусловлено распространенностью сырья, высокими физико-техническими свойствами и широкой номенклатурой готовой продукции. Изготавливают керамические изделия в основном двумя способами – пластическим формованием и полусухим прессованием, а в последние годы находит применение способ жесткого формования сырца-кирпича. Указанные способы различаются количеством влаги в формовочной шихте и зависят от карьерной влажности глины, плотности исходной породы, а также от ассортимента продукции. Каждый из отмеченных способов имеет свои преимущества и недостатки, которые представлены в виде табл. 1.

Таблица 1

Достоинства и недостатки существующих способов производства керамических изделий

Способ массоподготовки и формования керамических изделий	Достоинства	Недостатки
1	2	3
Полусухой способ	Возможность использования в качестве сырья рыхлых и плотных пород; невысокая стоимость оборудования; небольшие производственные площади; отсутствие или упрощение процесса сушки; высокая средняя плотность и прочность кирпича-сырца; отсутствует операция перекладки кирпича-сырца с сушильной вагонетки на обжиговую.	Необходимость подсушки глины; запыленность производственных помещений; требуется мощная система аспирации; невозможность производства изделий с высокой пустотностью;

1	2	3
Жесткое формование	применение сырья средней и низкой пластичности; высокая прочность отформованных изделий; возможность садки отформованного сырца сразу на печную вагонетку; применение более жестких режимов сушки.	дорогостоящее оборудование; требуется корректировка природных свойств глинистого сырья; формовочное оборудование обладает повышенной энерго- и металлоемкостью; высокий износ прессового оборудования
Пластический способ	низкая энергоемкость переработки глины; малая запыленность производственных помещений; высокое качество изделий; возможность получения широкого ассортимента продукции; возможность производства эффективных и высокопустотных изделий	дорогостоящее оборудование; требуется корректировки природных свойств глинистого сырья; наличие больших производственных площадей; большая длительность технологического цикла; низкая прочность отформованного сырца; большая усадка материала при сушке; наличие операции перекладки полуфабриката с сушильных вагонеток на обжиговые

Теперь более подробно рассмотрим каждый из отмеченных способов. Рассмотрим первый способ – **пластическое формование**, которое осуществляется при влажности шихты 18-25 %. Стеновые изделия, изготавливаемые этим способом, могут быть полнотелыми и пустотелыми, что обуславливает их хорошую теплоизоляционную способность. Сырьем для изготовления стеновых изделий служат, как правило, глины и суглинки, с содержанием оксидов алюминия и кремния, карбонатов кальция, магния и других соединений. Для улучшения физико-химических и технологических свойств глинистого сырья, а также повышения качества готовых изделий используют различные добавки (пластифицирующие, отошающие, выгорающие и т.д.).

Глина, добытая в карьере и доставленная на завод, подвергается измельчению в глинорыхлителе до размеров 100-150 мм. Затем при помощи набора глиноперерабатывающего оборудования (вальцов, бегунов и др.) происходит дальнейшее последовательное измельчение глинистой массы до размеров не более 1 мм и удаление мелких каменистых включений. После чего в смесителе с фильтрующей решеткой глинистая масса увлажняется и тщательно перемешивается. Приготовленная смесь отправляется в глинозапасник, где происходит ее вылеживание в течение 7-10 суток с целью усреднения гранулометрического состава, а также выравнивания влажности смеси.

Из глинозапасника масса поступает в пресс для формования бруса (методом экструзии), который разрезается струнными аппаратами на отдельные изделия, так называемые сырец-кирпичи или камни. После этого сырец укладывается на сушильные рамки (при сушке в камерных сушильных установках) или на вагонетки (при сушке в туннельных сушилках). Для обеспечения качества высушенных изделий необходимо учитывать основное условие, заключающееся в том, чтобы скорость внутренней диффузии (перемещение влаги внутри сырца) соответствовала скорости внешней диффузии (скорости испарения влаги с поверхности сырца) или использовать контактно-диффузионный способ сушки [1, 2].

Завершающей стадией изготовления керамических стеновых изделий является обжиг. Высушенные кирпичи или камни отправляются в печь, имея небольшое содержание влаги, примерно 8-12 %, то есть равновесное по отношению к влажности окружающего воздуха. В связи с этим в начале обжига происходит досушивание сырца. Затем при температурах 550-800 °С начинается дегидратация глинистых минералов. Кристаллическая решетка минералов распадается, в результате теряется пластичность глинистого сырья и происходит огневая усадка изделий. При достижении максимальной температуры обжига 850-1000 °С

необходима выдержка по времени для равномерного прогрева всего изделия, а также для полного прохождения всех физико-химических процессов и минералогических новообразований в керамическом черепке. После обжига структура изделий переходит в камневидное состояние, которое отличается водостойкостью, прочностью, устойчивостью к перепадам температурно-влажностных воздействий, и приобретает ряд других положительных свойств.

После обжига керамические изделия подвергаются сортировке, а затем поступают на склад готовой продукции.

В отличие от способа пластического формования, при изготовлении керамического кирпича **полусухим прессованием**, массовая доля влаги в формовочной шихте составляет 8-12 %. Технологический процесс производства керамического кирпича способом полусухого прессования включает в себя следующие операции: добычу, переработку, хранение глинистого сырья и добавок, приготовление пресс-порошка, хранение и вылеживание пресс-порошка в бункерах для выравнивания по влажности и грансоставу с последующим его просевом навиброситах, полусухое прессование изделий на механических или гидравлических прессах, сушку и обжиг кирпича-сырца, сортировку, упаковку, складирование и отправку потребителю готовой продукции.

Особое место в производстве керамических изделий методом полусухого прессования отводится приготовлению пресс-порошка. Подготовка пресс-порошков из глин повышенной карьерной влажности (18-25 %) рекомендуется производить с одно- или двухстадийной сушкой и с последующим его измельчением до крупности зерен не более 2-3 мм.

В современной технологии производства керамического кирпича методом полусухого прессования существует два основных способа подготовки пресс-порошков: сушильно-помольный и из шликерных масс путем их обезвоживания и диспергирования в башенно-распылительных сушилках (БРС). Последний является достаточно энергоемким. В технологии керамического кирпича в основном используется сушильно-помольный способ приготовления пресс-порошка.

Сушильно-помольный способ предусматривает дробление, сушку, помол, просев и увлажнение глинистой массы. Для дробления используют валковые дробилки, грануляторы. Сушку гранул осуществляют в сушильных барабанах. Высушенная глина подвергается тонкому измельчению в стержневых мельницах, полученный пресс-порошок просеивается на виброситах, затем при необходимости доувлажняется в смесителях, после чего вылеживается в бункерах.

Пресс-порошок с заданными технологическими свойствами (гранулометрическим составом и влажностью) подвергается прессованию на прессах различных конструкций как отечественного, так и зарубежного производства. Большинство заводов керамического кирпича полусухого прессования и по настоящее время все еще оснащены механическими прессами марки ПМК-630, которые наряду со многими достоинствами имеют существенные недостатки, состоящие в невозможности осуществления оптимального управления режимом прессования сырца-кирпича.

Результаты выполненных исследований функциональных возможностей гидравлических прессов определили стратегическое направление модернизации отечественных механических прессов марки ПМК-630 [3, 4]. Используемый в данном случае термин «модернизация» пресса ПМК-630 подразумевает разработку нового способа прессования кирпича и конструктивные изменения пресса, позволяющие реализовать предложенный способ. Предложенный способ формования сырца-кирпича и базирующийся на нем вариант модернизации пресса обеспечивают существенное отличие от базового способа формования и устройства пресса ПМК-630. Как показали результаты производственных испытаний, реализация предложений по модернизации коленорычажных прессов ПМК-630 позволяет существенно повысить качество выпускаемого кирпича при минимальных капитальных затратах на техническое перевооружение производства. Предложенный способ предусматривает формирование сырца-кирпича в неподвижной пресс-

форме в два этапа за цикл хода прессующего инструмента, причем на первом этапе в пределах 65-70 % полного хода прессующего устройства происходит формование снизу, а на втором этапе осуществляется двухстороннее двухэтапное возрастание нагрузки до достижения полного прессового усилия.

Более подробное описание нового способа пресс-формования сырца-кирпича и переоборудование пресса ПМК-630 представлено в [5, 6]. Внедрение модернизированного пресса ПМК-630 осуществлено на ряде кирпичных заводов полусухого прессования ЦЧР.

Отпрессованный кирпич-сырец подвергается сушке в туннельных сушилках, в которых теплоносителем выступает горячий воздух с начальной температурой 120-150 °С. Продолжительность сушки составляет примерно 16-24 часа. После нее влажность изделий находится в пределах 4-6 %.

И, наконец, заключительный этап производства – обжиг. Необходимо отметить, что в сырце при полусухом прессовании коллоидная фракция образуется внутри частиц глинистого вещества, поэтому она не цементирует частицы, а агрегирует зерна минералов в глинистую частицу, то есть ведет как бы к кластерообразованию. Как следствие этого, жидкая фаза (расплав) при обжиге развивается внутри глинистых агрегатов, а на их поверхности образуется малое количество жидкой фазы. Сцепление частиц при этом носит характер контактного спекания.

Керамический кирпич, изготовленный методом полусухого прессования, обладает невысокой прочностью при изгибе, повышенным водопоглощением и недостаточной морозостойкостью, хотя качество внешнего вида кирпича достаточно высокое.

В последние годы все более широкое применение находит технология производства керамических стеновых изделий **жестким формованием** [7]. Преимуществом этой технологии является возможность садки отформованного сырца сразу на печные вагонетки, без промежуточной укладки на сушильные с последующей перекладкой на обжиговые транспортирующие устройства.

Характерной особенностью технологической схемы является увлажнение глиносодержащей массы непосредственно в мешалке пресса. Такой способ позволяет формировать изделия при влажности глиномассы на 3-4 % ниже нормальной формовочной при давлении в головке пресса 2,5-3,0 МПа. За время пребывания глинистой массы в мешалке и прессе набухание зерен глины произойти не успевает и в момент выхода бруса из мундштука пресса эти зерна окружены полужидкой глинистой массой, позволяющей при достаточно низких давлениях формировать пустотелые изделия с такой же пустотностью, как из масс с нормальной формовочной влажностью [8].

Авторами совместно со специалистами ООО «СпецАгроСтрой» были проведены исследования и дан сравнительный анализ трех вышеуказанных способов массоподготовки и формования изделий.

В качестве объекта исследований использовалось глинистое сырье Петропавловского месторождения Воронежской области. Данная глина по гранулометрическому составу, определенному по методу Б.И. Рутковского, относится к пылеватой и высокочувствительной к сушке, по числу пластичности – к умереннопластичной.

Перед началом испытаний глинистое сырье высушивалось, усреднялось и измельчалось в лабораторных бегунах до полного прохождения через сито с диаметром отверстий 1,25 мм. Затем глина увлажнялась до требуемой влажности: для полусухого прессования 8-12 %, для жесткого формования 14-16 %, для пластического формования 18-25 % и тщательно перемешивалась в лабораторном смесителе.

Из полученных формовочных масс изготавливались образцы-цилиндры диаметром и высотой 50 мм при требуемых давлениях формования. Сушка образцов производилась в начале при комнатной температуре, а затем при 100 °С в сушильном шкафу, обжиг – при 1000 °С. После обжига проводились испытания образцов для определения средней плотности черепка, водопоглощения, прочности на сжатие и морозостойкости.

Морозостойкость определялась по коэффициенту структурности K_c

$$K_c = B_n/B_k$$

где B_n – водопоглощение образцов при нормальных условиях, %;

B_k – водопоглощение образцов при кипячении, %.

Керамическое изделие считается морозостойким, если значение K_c не ниже 0,85 [9].

Результаты проведенных исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительная оценка керамических изделий, полученных различными способами

Способ массоподготовки и формования керамических изделий	Формовочная влажность, %	Давление при формовании, МПа	Свойства обожженных образцов				Внешний вид образцов
			Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение по массе, %	Коэффициент структурности	
Полусухой способ	8-12	15,0	1990	15,9	14,5	0,7	Дефекты и трещины отсутствуют
Жесткое формование	14-16	2,5-3,0	2300	18,4	12,5	0,94	Дефекты и трещины отсутствуют
Пластический способ	18-25	1,5-2,5	1980	11,1	12,9	0,85	Наличие сушильных трещин

Таким образом, сравнительный анализ различных способов массоподготовки и формования изделий показал положительное значение жесткого формования изделий из данного вида глины при получении высококачественных керамических изделий.

Окончательный выбор технологии в том или ином случае будет зависеть от характеристик глинистой породы, от существующего технологического оборудования, производственных площадей, возможности модернизации или реконструкции и множества других факторов.

Список литературы

1. Патент № 2274621 РФ, МПК С04В 33/00. Способ сушки отформованного кирпичасырца / Е.И. Шмитько, А.А. Суслов, А.М. Усачев, Р.А. Важинский; № 2004116165/03; заявл. 7.06.2004; опубл. 20.04.2006, Бюл. № 11 – 4 с.
2. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Усачев А.М. Новый способ повышения эффективности процессов сушки керамических изделий // Строительные материалы. - 2006. - № 5. - С.20-22.
3. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Никулин А.Д. и др. Кирпичным заводам – новые модернизированные механические прессы // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2000. - № 9. - С.18.
4. Важинский А.Т. Управление процессом прессформования и повышения качества керамического кирпича. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. - Воронеж, 1999. - 22 с.
5. Патент № 2097178 РФ, МПК В28В 3/00. Способ полусухого формования сырца-кирпича на прессе / А.Т.Важинский, А.А.Суслов, Е.И.Шмитько и др.; № 96107002/03; заявл. 12.04.1996; опубл. 27.11.1997, Бюл. № 33 - 9 с.
6. Патент № 2116194 РФ, МПК В28В 3/08. Механический пресс для полусухого формования сырца-кипича в два этапа за один ход прессующего инструмента / А.Т.

Важинский, А.А. Суслов, Е.И. Шмитько и др.; № 96115772/03; заявл. 30.07.1996; опубл. 27.07.1998, Бюл. № 21- 10 с.

7. Тарасевич Б.П. Научные основы выбора оптимального направления технологии стеновой керамики // Строительные материалы. - 1993. - № 7 - С.12-14.

8. Завадский В.Ф., Кучерова Э.А., Стороженко Г.И., Папичев А.Ю. Технология изделий стеновой и кровельной керамики: учеб. пособие. - Новосибирский гос. арх.-строит. ун-т. - Новосибирск, 1998.- 76 с.

9. Книгина Г.И. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей: учеб. пособие. 2-е издание доп. - М.: Высш. шк., 1977. - 208 с.

Суслов Александр Александрович - к.т.н., доцент кафедры Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского ГАСУ. Тел.: (473)2715235.

Усачев Александр Михайлович - к.т.н., доцент кафедры Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: u00066@vgasu.vrn.ru. Тел.: (473)2715205, 2715235.

Турченко Алла Евгеньевна - к.т.н., доцент кафедры Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел.: (473)2715235.

Черных Дмитрий Иванович - аспирант кафедры Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.. E-mail: dmitry17s@mail.ru. Тел.: (473)2715235.

УДК 691:66.081

А.М. Усачев, А.С. Кретинин, Ю.С. Серикова, В.Ю. Болтнев

СОРБЦИОННЫЕ И ДЕСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МАТЕРИАЛАХ

Изучена сорбционная влажность материалов, применяемых в качестве посредников для контактно-диффузионного способа сушки. Показано, что зная, сорбционную способность материалов при повышенных температурах, можно судить о скорости их десорбции и прогнозировать режимы контактно-диффузионной сушки

Ключевые слова: сорбция, десорбция, влажностное равновесие, контактно-диффузионная сушка

A.M. Usachyov, A.S. Kretinin, Y.S. Serikova, V.Y. Boltnev

SORPTION AND STRIPPING PROCESSES IN MATERIALS

Sorption humidity of the materials used as intermediaries for the contact- and- diffusive way of drying has been studied. It has been shown that knowing, sorption ability of materials under high temperatures, it is possible to judge the speed of their desorption and to predict the modes of contact- and- diffusive drying

Keywords: sorption, desorption, humidity balance, contact- and- diffusive drying

Введение. Под сорбцией понимается процесс самопроизвольного проникновения и сосредоточивания парообразного вещества на поверхности твердого тела. Исследованию процесса сорбции посвящено большое количество работ отечественных и зарубежных ученых [1-4]. При этом принято поглощающее вещество называть сорбентом, а поглощаемое – сорбтивом.

Сорбционная влажность зависит от поровой структуры материала, физико-химического строения поверхности пор, а так же от температуры и влажности окружающего воздуха [1].

Метод определения сорбционной влажности материала устанавливается по ГОСТ [5]. Сущность метода заключается в доведении образцов материала, предварительно высушенных до постоянной массы, до равновесного состояния в искусственно созданных паровоздушных средах, имеющих различную влажность воздуха φ при температуре $t=20$ °С.

Известно [6], что в состоянии равновесия температура тела равна температуре воздуха, а давление паров воды в материале равно парциальному давлению водяного пара в воздухе. Влагосодержание тела приобретает некоторое постоянное значение, называемое равновесным удельным влагосодержанием или равновесной влажностью. В состоянии равновесия влагосодержание тела одинаково во всем объеме, то есть общее среднее влагосодержание равно влагосодержанию в любой точке тела.

В работе [7] была изучена сорбционная активность материалов, применяемых для контактно-диффузионной сушки, где они выполняли роль посредника между влажным глиняным сырцом и окружающим сушильным агентом. Для этих материалов-посредников сорбционная влажность важна с точки зрения оценки возможности поглощения ими влаги из влажного глиняного сырца при непосредственном контакте. Полученные результаты по посредникам (пеношамотному легковесу и цементному камню), а также глиняному сырцу приведены на рис. 1.

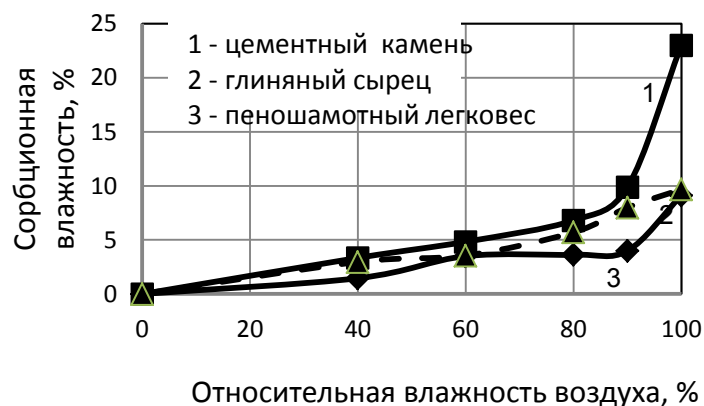


Рис. 1. Изотермы сорбции материалов-посредников и глиняного сырца при $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Как известно [3, 6], основная форма связи сорбированной влаги – адсорбционная и капиллярная. При этом при относительной влажности воздуха ϕ равной 0-10 % происходит мономолекулярная адсорбция. С повышением относительной влажности от 10 до 90 % наблюдается полимолекулярная адсорбция, а при $\phi=90-100\text{ }%$ влага конденсируется в капилляры.

А.В. Лыковым [6] и Ю.Л. Кавказовым [8] установлено, что в процессе сорбции влагой заполняются только микрокапилляры (с радиусом менее 10^{-5} см). Макрокапилляры ($r>10^{-5}$ см) заполняются влагой только путем непосредственного соприкосновения с водой. То есть максимальная сорбционная влажность капиллярно-пористого тела является некоторой постоянной, характеризующей количество микрокапилляров в теле.

Анализируя изотермы сорбции материалов-посредников, представленные на рис. 1, отметим, что пеношамотный легковес обладает развитой поверхностью порового пространства. При этом значительное количество пор относится к микропорам, что подтверждается его относительно высокой сорбционной активностью, практически сравнимой с сорбционной влажностью глиняного сырца.

Поры в цементном камне образуют систему сообщающихся капилляров. Широкий спектр диаметра пор и относительно большой их объем обеспечивают цементному камню возможность влагонасыщаться в значительных пределах по различным механизмам: адсорбционно-конденсационному, микро- и макрокапиллярному. Это наглядно подтверждается высоким уровнем сорбционной активности цементного камня (рис. 1).

Для того, чтобы сорбционные возможности исследуемых материалов-посредников представить более объективно, мы изменили общепринятую размерность этого показателя в виде процентного содержания по массе на относительное содержание по объему ($\text{кг}/\text{м}^3$). Такая замена оправдана тем, что конструктивно в реальном процессе сушки все материалы-посредники получают один и тот же объем. Будем иметь следующий ряд значений:

цементный камень $V/C = 0,4$	414,0 $\text{кг}/\text{м}^3$;
глиняный сырец	184,0 $\text{кг}/\text{м}^3$;
пеношамотный легковес $\rho_m = 300\text{ кг}/\text{м}^3$	27,0 $\text{кг}/\text{м}^3$.

В представленном ряду цементный камень и пеношамотный легковес оказались в диаметрально противоположных позициях как относительно друг друга, так и относительно глиняного сырца. Это предопределяет их специфические свойства в процессе контактно-диффузионной сушки, при которой черезматериал-посредник осуществляется перегонка влаги из сырца в сушильный агент.

Изучение процесса сорбции представляет интерес также с точки зрения обратного процесса – удаления влаги из материала, то есть десорбции. Десорбция есть процесс обратный сорбции. Ведь равновесная влажность материала зависит не только от

температуры и влажности окружающего воздуха, но и от способа достижения равновесия. Если материал в процессе установления равновесия поглощал влагу, то равновесное состояние наступило путем сорбции или увлажнения, если же отдавал влагу, то равновесия было достигнуто путем десорбции или сушки.

Известно, что изотермы сорбции и десорбции симметричны, хотя и не полностью совпадают. Это несовпадение изотерм носит название сорбционного гистерезиса. Некоторыми учеными [6] сорбционный гистерезис объясняется неполным смачиванием стенок капилляров в процессе сорбции. Поэтому равновесное влагосодержание, определяемое из изотермы сорбции всегда меньше, чем из изотермы десорбции для одной и той же относительной влажности воздуха. В процессе десорбции равновесное влагосодержание несколько больше истинного, а в процессе сорбции – наоборот, несколько меньше (рис. 2).

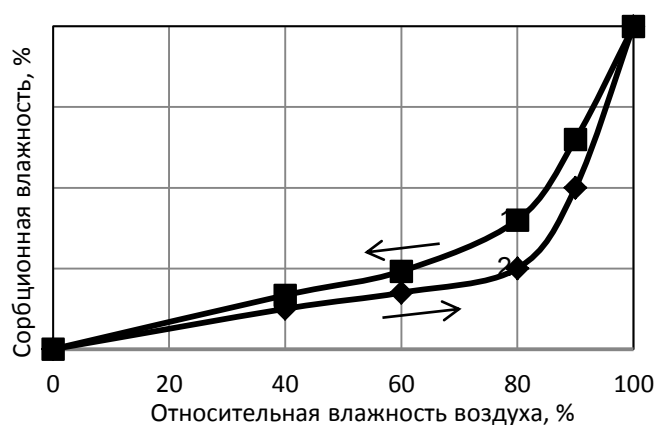


Рис. 2. Общий вид изотермы сорбции (2) и десорбции (1)

Анализируя вышесказанное, можно отметить, что с небольшой долей погрешности, пользуясь кривой сорбции можно судить о поведении материала в процессе сушки. Однако следует понимать, что при сушке теплоносителем с определенными параметрами (температурой t , относительной влажностью ϕ , скоростью движения v) нельзя удалить всю влагу. Процесс может быть проведен только до равновесной, соответствующей данным параметрам теплоносителя влажности материала.

Так как сушка керамических изделий в реальных промышленных условиях происходит при температурах, значительно превышающих $t=20$ °С, то в наших исследованиях актуальным было изучение сорбции отмеченных ранее материалов при температурах близких к производственным, а именно – 40, 60 и 80 °С.

В стандарте [5] не уточняется форма образцов для определения их сорбционной влажности. С целью сравнения результатов, в качестве сорбента нами использовались образцы двух форм: кубики и пластинки, изготовленные из глиняного сырца, цементного камня и пеношамотного легковеса, размером соответственно $2 \times 2 \times 2$ см и $1 \times 10 \times 15$ см. Форма образцов выбрана еще и с той целью, что в дальнейшем планируется описание процесса сорбции путем математической модели. В этом аспекте кубики представляют равномерный объект, а пластины – бесконечное тело.

Образцы кубики и пластинки были помещены в стеклянные эксикаторы с насыщенным раствором соли, что позволило создать относительную влажность воздуха 33%.

Далее эксикаторы помещались в сушильный шкаф, где поддерживалась температура соответственно 40, 60 и 80 °С. Известно, что при нагревании воздуха его относительная влажность снижается и не равна const. Для обеспечения постоянного значения относительной влажности воздуха в ходе проведения экспериментальных исследований в эксикаторах поддерживалась постоянная концентрация растворов, а крышка эксикаторов открывалась на непродолжительное время только в период взвешивания образцов.

Температура поддерживалась на заданном уровне с погрешностью ± 3 °С.

Полученные результаты сорбции представлены на рис. 3-5.

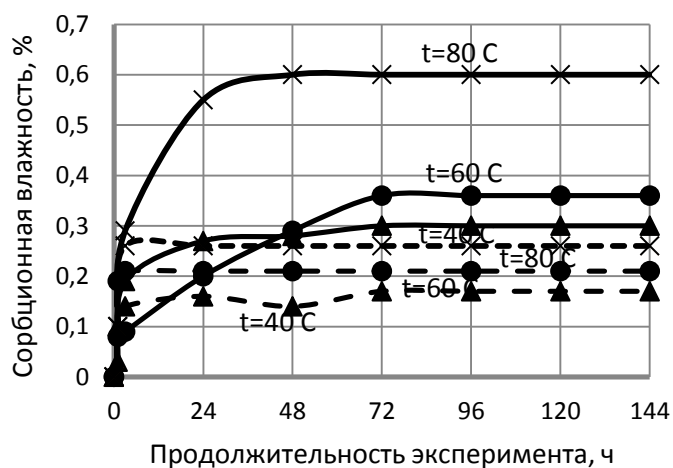


Рис. 3. Кривые сорбции образцов кубиков (сплошные линии) и пластинок (пунктирные линии) изготовленных из пеношамотного легковеса при $\phi = 33\%$

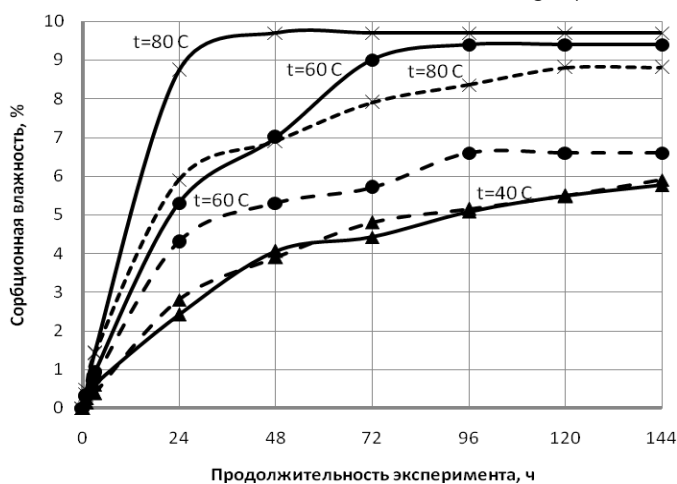


Рис. 4. Кривые сорбции образцов кубиков (сплошные линии) и пластинок (пунктирные линии) изготовленных из цементного камня при $\phi = 33\%$

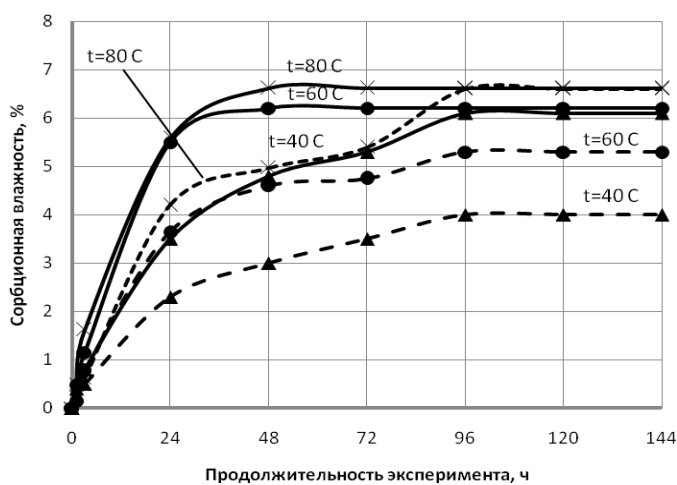


Рис. 5. Кривые сорбции образцов кубиков (сплошные линии) и пластинок (пунктирные линии) изготовленных из глиняного сырца при $\phi = 33\%$

Обобщенные результаты представлены в сводной таблице.

Равновесная сорбционная влажность материалов

Материал и форма образцов	Относительная влажность воздуха $\varphi = 33\%$			
	t = 20 °С (по данным [7])	t = 40 °С	t = 60 °С	t = 80 °С
Пеношамот (кубики)	-	0,30	0,36	0,60
Пеношамот (пластины)		0,17	0,21	0,26
Цементный камень (кубики)	2,5	5,76	9,40	9,70
Цементный камень (пластины)		5,90	6,60	8,80
Глина (кубики)	2,4	6,00	6,20	6,62
Глина (пластины)		4,00	5,30	6,60

По полученным зависимостям можно сделать вывод о том, что с увеличением температуры окружающей среды, сорбционная способность материала увеличивается. Это связано с тем, что при увеличении температуры резко уменьшается вязкость воды и соответственно возрастает ее проникающая способность. Исследования в этой области будут продолжены с другими влажностями воздуха (60, 80, 90 и 100 %), но уже по имеющимся данным можно сделать следующее заключение.

Образцы кубики имеют несколько большую сорбционную активность в сравнении с пластинками из того же материала. На наш взгляд это связано с тем, что кубики, имея меньшую площадь поверхности (24 см²) относительно быстро поглощают влагу. Пластинки с площадью поверхности более 300 см² реализуют свой сорбционный потенциал значительно дольше. Если же эксперименты продолжать более 144 часов, то рано или поздно сорбционная влажность образцов кубиков и пластинок должна сравняться. Однако в наших исследованиях было достаточно определить сорбцию за 144 часа, так как продолжительность процесса сушки в промышленных условиях обычно не превышает данное время.

Что касается самих материалов, то пеношамотный легковес реализует свою сорбционную способность уже к 24 часам (рис. 3), следовательно, в процессе его высушивания при тех же условиях он будет достаточно быстро отдавать влагу. Поэтому с помощью него устойчиво могут быть реализованы только жесткие скоростные режимы контактно-диффузионной сушки. Цементный камень наоборот поглощает пары влаги в течение долгого времени. Следовательно, с его помощью можно реализовать мягкие режимы контактно-диффузионной сушки.

Таким образом, выполненные экспериментальные исследования по изучению сорбционной активности материалов-посредников позволяют достаточно точно прогнозировать поведение этих материалов при сушке и, соответственно, подбирать необходимые режимы контактно-диффузионного высушивания.

Список литературы

1. Гаврилова Р.И. Аналитическое представление изотерм сорбции ряда строительных материалов // НИИ Строительной физики. - 1976. - Вып. 17. - С. 47-23.
2. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. - ОНТП: 1935. - 536 с.
3. Жуковский А.А. Адсорбция газов и паров. - ГОНТИ, НКТП: 1938. - 418 с.
4. Де Бур Я. Х. Динамические характеристики адсорбции. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1948. - 266 с.
5. ГОСТ 24816-81. Материалы строительные. Метод определения сорбционной влажности. - М.: Изд-во стандартов, 1982. - 10 с.
6. Лыков А.В. Теория сушки. - М.: 1968. - 472 с.

7. Усачев А.М. Повышение эффективности процесса сушки сырца керамического кирпича пластического формования // Автореф. дис... канд. техн. наук. - Воронеж: 2006. - 24 с.

8. Кавказов Ю.Л. Взаимодействие кожи с влагой. - М.: 1952. - 238 с.

9. Патент № 2274621 РФ, МПК С04В 33/00. Способ сушки отформованного кирпича-сырца / Е.И.Шмитько, А.А.Суслов, А.М. Усачев, Р.А. Важинский; № 2004116165/03; заявл. 7.06.2004; опубл. 20.04.2006, Бюл. № 11. - 4 с.

Усачев Александр Михайлович - к.т.н., доцент кафедры Технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
E-mail: u00066@vgasu.vrn.ru. Тел.: (473) 2715205; 2715235.

Кретинин Алексей Сергеевич - аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.
E-mail: alekseikretinin@mail.ru

Серикова Юлия Сергеевна - магистрант Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Болтнев Вячеслав Юрьевич - студент специальности «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций» Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

С.С. Глазков, С.Ю. Зобов, Ю.Б. Жаринов, А.К. Тарханов

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Рассмотрена модель структурирования ингредиентов новых композиционных материалов из вторичного полимерного и древесного сырья на нано размерном уровне. Композиционные материалы и изделия обладают высокими физико-механическими показателями, в том числе высокой устойчивостью к переменно-влажностным условиям эксплуатации.

Ключевые слова: олигомеры, структурирование, свободная поверхностная энергия, критерии устойчивости, поверхность контакта, модификация

S.S. Glazkov, S.Y. Zobov, Y.B. Zharinov, A.K. Tarkhanov

STRUCTURIZATION IN COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF OLIGOMER REACTIVITY

The model of structuring the components of new composite materials from secondary polymeric and wood raw materials at nano dimensional level has been considered. Composite materials and products possess high physicomachanical indicators, involving high stability to variable humidity service conditions.

Keywords: oligomer, structuring, free surface energy, criteria of stability, contact surface, updating

Введение. Композиционные материалы называют материалами 21 века, имея ввиду бурно развивающуюся индустрию переработки полимеров, создание композитов на основе вторичных полимерных и растительных ресурсов [1]. Широкое использование в производстве композиционных материалов нашли реакционноспособные олигомеры с изоцианатными функциональными группами. Однако, несмотря на высокие физико-механические показатели, композиты на изоцианатных связующих имеют существенные ограничения по области применения. Это связано в первую очередь с высокой токсичностью исходных изоцианатов, работа с которыми требует применения специальных средств защиты. Поэтому в настоящей работе рассмотрены результаты наноразмерного структурообразования реакционноспособных олигомеров, не содержащих в своем составе нитрильных, изонитрильных или изоцианатных групп.

В зависимости от задач, решаемых с помощью нано частиц, в частности олигомеров, последние должны обладать определенным химическим составом, заданными молекулярно-массовыми, структурными характеристиками и распределением по функциональности. Для максимальной реализации возможностей олигомера необходимо в целом представлять структуру композиционного материала и тот его уровень, введение на который обеспечит максимальную эффективность наноразмерного структурирования. Совместимость олигомера в композите на всех уровнях их организации – молекулярном, топологическом, надмолекулярном и коллоидно-дисперсном можно оценить с позиций термодинамики поверхностных явлений: смачивания, адсорбции и адгезии. Как правило, основным источником дефектов в композиционных материалах является межфазная граница, но характер и природа физико-химического взаимодействия на поверхности раздела очень сложны и до конца не изучены [2].

Теоретическая часть. В связи с обозначенной проблемой целесообразно рассмотреть поверхностных явлений на границе раздела фаз с позиций основного закона

термодинамики и теории краевого угла смачивания. Согласно [3], изменение свободной энергии адгезии (или работы адгезии, но в нашем случае удобнее пользоваться термином энергии) определяется разностью между возникшей межфазовой свободной поверхностной энергией (СПЭ или поверхностным натяжением) и СПЭ контактирующих фаз для двухфазной системы в виде следующего уравнения:

$$\Delta G_{ij}^a = \sigma_{ij} - \sigma_i - \sigma_j = -W_{ij}^a = -2(\sqrt{\sigma_i^{LW} \sigma_j^{LW}} + \sqrt{\sigma_i^+ \sigma_j^-} + \sqrt{\sigma_i^- \sigma_j^+}). \quad (1)$$

В соответствии с теорией Лившица и кислотно-основной теорией члены в правой части уравнения можно представить в виде суммы двух компонент: неполярной или Лившица Ван-дер-Ваальсовой (LW) и полярной или кислотно-основной (AB или “+” и “-“),

$$\sigma_i = \sigma_i^{LW} + 2\sqrt{\sigma_i^+ \sigma_i^-}, \quad \sigma_j = \sigma_j^{LW} + 2\sqrt{\sigma_j^+ \sigma_j^-}, \quad \sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{LW} + \sigma_{ij}^{AB}, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{LW} &= \sigma_i^{LW} + \sigma_j^{LW} - 2\sqrt{\sigma_i^{LW} \sigma_j^{LW}} = (\sqrt{\sigma_i^{LW}} - \sqrt{\sigma_j^{LW}})^2 \\ \sigma_{ij}^{AB} &= 2(\sqrt{\sigma_i^+ \sigma_i^-} + \sqrt{\sigma_j^+ \sigma_j^-} - \sqrt{\sigma_i^+ \sigma_j^-} - \sqrt{\sigma_i^- \sigma_j^+}) = 2(\sqrt{\sigma_i^+} - \sqrt{\sigma_j^+})(\sqrt{\sigma_i^-} - \sqrt{\sigma_j^-}) \end{aligned} \quad (3)$$

Анализ уравнений (1)-(3) показал, что если для случая неполярных, гидрофобных материалов, определяемых составляющей Лившица-Ван-дер-Ваальса СПЭ совместимость материалов очевидна, то для полярных, гидрофильных материалов не так однозначна. Для данных материалов совместимость имеет тенденцию к росту с выравниванием величин кислотной и основной составляющей для двух контактирующих фаз. Упрощенно можно сказать, что плюс одной фазы должен быть по величине равен минусу другой фазы. Тогда достигается максимальный адгезионный контакт, сопровождающийся максимальной убылью свободной межфазной поверхностной энергии.

Проведено целенаправленное получение соолигомеров-модификаторов на основе ВЦГ и винильных мономеров. Для реализации модели макромолекулы полимерного модификатора необходимо было определить условия ведения процесса, основным из которых является, необходимость поддерживать постоянство концентрации сомономеров. Рассматривая баланс сомономеров при сополимеризации, вытекающий из закона действующих масс для убыли сомономеров и их соотношений в процессе синтеза (x), и проведя соответствующие преобразования, получим выражение

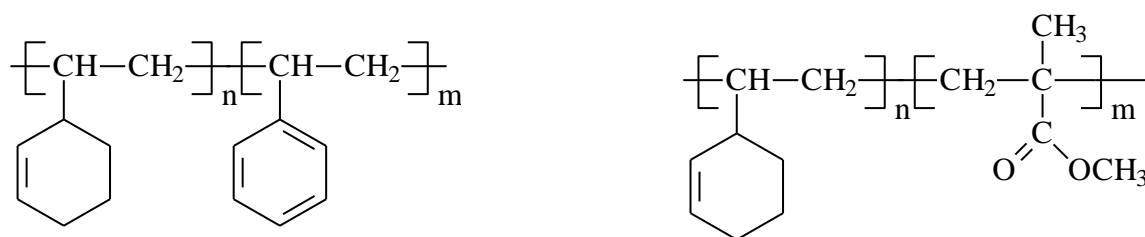
$$\Delta c_{M_1} = x c_{M_2}^o \left[\left(\frac{r_1 x + 1}{r_2 + x} - 1 \right) (1 - e^{-k_{эф} t}) \right], \quad (4)$$

которое определяет, по какому закону во времени следует дозировать более активный мономер M_1 в сополимеризующуюся систему для получения сополимера определенного состава.

С учетом модели полимерного модификатора и особенностей состава кубовых остатков производства бутадиенового каучука был исследован процесс радикальной сополимеризации 4-винилциклогексена-1 (ВЦГ) и получены исходные данные для расчета дозирования сомономеров в процессе синтеза сополимеров СКТ-70, ОБММА-15 и ОБМА-6 (цифры означают содержание звеньев стирола, ММА и малеинового ангидрида соответственно).

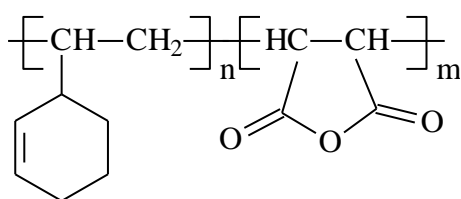
Реализация предложенной нами модели показала [4], что наряду с получением макромолекул с заданным и сравнительно равномерным средним составом, достигаются высокие конверсионные характеристики процесса.

Экспериментальная часть и результаты исследований. Физико-химические методы исследования подтвердили структуры полученных низкомолекулярных сополимеров.

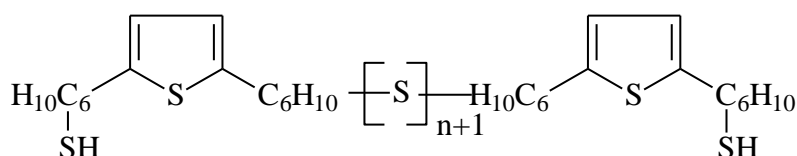


СКТ – 70

ОБММА-15



ОБМА-6



ОБС-50

Таблица 1

Свойства и структура олигомерных модификаторов

Показатели	Тип модификатора			
	СКТ-70	ОБММА-15	ОБМА-6	ОБС-50
Содержание сомономера, % мас.	70	15	6	50
Бромное число, гBr ₂ /100 г	70,6	139,0	160,2	221
Кислотное число, мг КОН/г	0,0062	0,0088	0,09	0,015
Эфирное число, мг КОН/г	-	312,5	-	-
Температура каплепадения, °С	65	45	-	-
Плотность, кг/м ³	1064	1070	990	810
Молекулярная масса (\overline{M}_n)	3050-5650	5714-9164	800-1600	600-1500
$V_{теор} 10^3, \text{Å}^3/\text{молекулу}$	1,6-3,9	0,4-4,6	0,19-0,42	0,03-0,65
$R_F, \text{Å}$	11,6-15,7	7,5-16,7	5,8-7,5	3,0-8,7
$L_{макр}, \text{нм}$	9-15	4,3-16,3	2,8-4,3	4,3-11,2

Как видно из данных табл. 1, все синтезированные сополимеры обладают линейной структурой и невысокой молекулярной массой. Высокая неопределенность (высокое бромное число - Б.Ч.) определяется в основном присутствием двойной связи в боковой циклогексеновой группе. На основе приближенного расчета величин, характеризующих размеры клубков макромолекул в растворителе можно оценить проникающую способность макромолекул полимерного модификатора в капиллярно-пористую структуру композита [5].

Целенаправленный выбор стабилизатора древесины определяется в первую очередь теми требованиями, которые предъявляются к продукции из древесины. При этом характер расположения полимерного стабилизатора в структуре древесины и возможный уровень физико-химического взаимодействия с компонентами древесины обуславливает стабилизирующий эффект [6].

При пропитке древесины полимерным стабилизатором, содержащим полярные кислородсодержащие группы (в предельном случае карбоксильные), велико значение

остаточного содержания влаги в древесном образце. Влага способствует диссоциации карбоксильных групп с отщеплением катиона водорода. Достаточно небольшого количества влаги (адсорбционной, связанной в микрокапиллярах древесины) для диссоциации, так как при образовании солей такое же количество воды вновь выделяется, и она опять вызывает диссоциацию и т.д. по следующей схеме:

1. $nR_1COOH + nH_2O \rightarrow nR_1COO^- (H_2O)_x + nH^+ (H_2O)_{n-x}$;
2. $Me^{n+} + nH_2O \rightarrow Me(OH)_n \rightarrow Me^{n+} + nOH^-$;
3. $Me^{n+} + nR_1COO^- + nH^+ + nOH^- \rightarrow (R_1COO)_nMe + n H_2O$,

где Me – любой поливалентный металл; R₁ – остаток макромолекулы полимерного стабилизатора, образующийся в результате диссоциации карбоксильных групп макромолекулы полимерного стабилизатора.

Вода в этом случае является как бы своеобразным катализатором в реакции образования солей между катионами металлов и кислотными группами.

Сравнение ИК-спектров опытных сополимеров и пропитанной целлюлозы со спектрами исходной целлюлозы показало [7], что после пропитки и термообработки в образцах целлюлозы наблюдается возникновение полос поглощения в областях: 1190, 1160, 1145, 1120, 1090 см⁻¹. Усиление полос поглощения в этой области характерно для всех видов пропиточных составов и может свидетельствовать об увеличении количества соединений, содержащих эфирные группировки.

Характер размещения полимерных макромолекул в структуре пропитанных образцов древесины выясняли методами фото- и электронной микроскопии лазерных срезов.

Установлено, что сополимер ОБМА-6 способен проникать на клеточный уровень структуры древесины, плотно заполняя полость клетки, что способствует повышению характеристик водостойкости пропитанных образцов за счет уменьшения порового пространства и снижения доступа молекул воды к клеточной стенке.

Изготовленный по предложенной технологии торцевой паркет был исследован в условиях контрольно-технологического центра «Электроника» (г. Воронеж). Результаты сравнительных испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства торцевого паркета в сравнении с обычным паркетом [8]

Показатели	Порода древесины		
	Сосна	Береза	Дуб
1. Водопоглощение за 30 суток вымачивания в воде, абсолютно сухих образцов, %	61/135	72/140	88/97
2. Влагопоглощение после выдержки в среде с относительной влажностью воздуха 30 % в течение 30 суток, %	8,8/14,2	9,2/15,3	8,9/13,8
3. Разбухание в радиальном направлении после выдержки в среде с относительной влажностью воздуха 80 % в течение 30 суток, %	1,9/3,2	3,0/3,7	2,0/2,5
4. Твердость, Н/мм ²	57,2/25	63,4/43,2	72,1/63,7
5. Истираемость, %	19,7/31	18,3/30,3	14,2/21,1

Примечание – в числителе приведены показатели для торцевого паркета по предложенной технологии, в знаменателе – для натуральной древесины

Как следует из данных табл. 2, свойства опытного торцевого паркета имеют существенные преимущества перед традиционным паркетом. В частности, наблюдаются более высокие показатели водостойкости, твердости и истираемости.

Список литературы

1. Глазков С.С. Древесные композиционные материалы на основе вторичного сырья. - Воронеж: Изд-во Воронеж.гос. ун-та, 2002. - 174 с.
2. Бормотов А.Н., Прошин А.П., Баженов Ю.М., Данилов А.М., Соколова Ю.А. // Полимерные композиционные материалы для защиты от радиации: монография. - М: "Палеотип", 2006. - 272 с.
3. Good R.J., van Oss C.J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies // In "Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications" (Schrader M., Loeb G., Eds.). - N.Y.: Plenum, 1992. - P. 1-27.
4. Глазков С.С., Панюшкин Н.Н., Левыкин Е.Н., Панюшкин А.Н. Моделирование синтеза полимерных модификаторов с заданным составом на основе кубовых остатков производства синтетического каучука // Производство и использование эластомеров. - 2002. - № 6. - С. 11-13.
5. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. - М.: Химия, 1972. - 223 с.
6. Глазков С.С., Енютина М.В., Семенова Л.К., Шут Н.И. Расчетно-статистическая модель полимерного стабилизатора и процесса его совмещения с древесиной // Механика композиционных материалов и конструкций. - 2003. - Т. 9. - № 1. - С. 96-103.
7. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. - М.: Высш. шк., 1971. - 263 с.
8. Пат. 2252867 Российская Федерация, МПК В 27 N 3/02, С 08 L 97/02. Способ изготовления древесно-стружечных плит / Глазков С.С., Левыкин Е.Н., Снычёва Е.В.; заявитель и патентообладатель ВГЛТА. - № 20004102768/12; заявл. 30.01.2004; опубл. 27.05.2005, Бюл. № 15.

Глазков Сергей Сергеевич - д.т.н., проф. каф. физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: glackov@mail.ru.

Зобов Сергей Юрьевич - к.т.н., доц. каф. сопротивления материалов ВГЛТА. E-mail: niceno@yandex.ru.

Жаринов Юрий Борисович - д.т.н., профессор, зав. каф. ракетных двигателей Бийского технологического института. E-mail: info@bti.secna.ru.

Тарханов Андрей Константинович - к.ф.-м.н., доц. каф. физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: anvetkin@yandex.ru

УДК 666.965.2

С. П. Козодаев

ХИМИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ-УСКОРИТЕЛИ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ: ПРОБЛЕМЫ И БЛИЖАЙШИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Статья содержит анализ применения химических добавок – ускорителей твердения цементных систем в современном строительстве. Предлагается система критериев для комплексной оценки эффективности действия этих добавок в цементных системах, алгоритм и суммарный балл комплексной количественной оценки этой эффективности.

S.P. Kozodaev

CHEMICAL ADDITIVES-AN ACCELERATOR OF HARDENING CEMENT SYSTEMS: PROBLEMS AND THE PROSPECTS OF APPLICATION OF

The article contains the analysis of the use of chemical additives accelerator of hardening cement systems in modern construction. Proposed system of criteria for a comprehensive assessment of the effectiveness of these additives in cement systems, algorithm and the total score of a comprehensive quantitative assessment of the efficiency.

Ключевые слова: цементные системы, химическая добавка, ускоритель твердения, система критериев, алгоритм, комплексный балл

Keywords: cement system, chemical additive, accelerator of hardening, the system of criteria, algorithm, a comprehensive point

Введение. Современное производство цементных систем для строительного комплекса нашей страны предусматривает активное использование химических добавок различного действия.

Применение химических добавок-ускорителей твердения позволяет значительно ускорить набор ранней прочности (схватывание) и сократить дальнейшие сроки набора требуемой прочности цементных систем (твердение). Основным критерием эффективности добавок-ускорителей схватывания бетонных и растворных смесей является ускорение процесса схватывания на 25 % и более (при температуре окружающего воздуха (20 ± 2) °С). Для химических добавок-ускорителей твердения по показателю основного эффекта необходимо повышение прочности цементных систем на 30 % и более в возрасте одних суток нормального твердения [1, 2].

Теоретическая часть. В настоящее время на строительном рынке находят применение разнообразные виды добавок-ускорителей твердения цементных систем отечественных и зарубежных производителей. От отечественных продавцов активно продвигаются на строительном рынке такие химические добавки-ускорители твердения цементных систем, как: Лигнопан Б-2, Лигнопан Б-2Т, Лигнопан Б-2У и другие, а от зарубежных - Аддимент БЕ 2 (Addiment BE 2), Аддимент БЕ 5 (Addiment BE 5), Аддимент БЕ 6 (Addiment BE 6) (Производитель: Addiment Sika (ФРГ)), Сементол Омега П (Cementol Omega P), Тиксокрет П (Tiksocret P) (Производитель: ТКК (Словения)), карбонат лития (Производитель: фирма Bang & Wonsomer концерна МАПЕИ (Италия)) и другие. Механизмы ускорения твердения цемента этими добавками многообразны с различным исходом и последствиями для самих цементных систем. Причем применяются химические добавки-ускорители твердения как предусмотренные отечественной нормативно-технической документацией, так и не предусмотренные таковой. При этом если у химических добавок

содержащихся в нормативно-технической документации известны вещественный и химический состав позволяющие спрогнозировать последствия их действия, то у не предусмотренных этой документацией кроме "зашифрованного" названия и конечного эффекта от их действия порой ничего более не известно. То есть невозможно при этом предположить возможные механизмы действия таких добавок в цементных системах и спрогнозировать поведение этих систем в отдаленные сроки их существования. Это создает определенные трудности и проблемы для производителей строительной продукции и не позволяет давать четкие гарантии заказчику по дальнейшим изменениям свойств цементных систем, примененных в строительстве. Нет также и гарантий для здоровья людей, работающих с этими добавками или проживающих в строениях из конструкций, в материале которых данные добавки применялись, так как химические добавки могут иметь определенный класс опасности для здоровья человека.

Экспериментальная часть. В целях комплексной оценки эффективности действия выбранных химических добавок как ускорителей твердения цементных систем (на примере наполненного цемента) была разработана система критериев с их оценкой, которая представлена в таблице [3]. Данная система позволит всесторонне рассмотреть целесообразность использования в наполненном цементе принятой химической добавки. Каждый критерий основывается на учете совокупности признаков, с помощью которых может быть осуществлена количественная относительная оценка величины критерия. В предлагаемой системе помимо признаков, относящихся к прямому функциональному действию добавки, в рассмотрение вводятся признаки критериев влияния на показатели прочности твердеющего наполненного цемента, технологичность и экономичность.

Был разработан и предложен алгоритм комплексной количественной оценки эффективности применения химических добавок для ускорения твердения в ранние сроки бетонов на наполненном цементе. Он учитывает "вклад" всей системы критериев. Разработка алгоритма позволит создать программное обеспечение для ЭВМ, с помощью которой можно будет очень быстро проводить такую оценку. Вычисление по алгоритму суммарного комплексного балла по всем критериям при каждой дозировке добавки в наполненный цемент, когда полученные баллы по каждой из критериев суммируются, производится на основе следующей формулы:

$$\Pi = (\tau_{\text{расп}} / \tau_{\text{расп м}}) \cdot K_1 + (R_{\text{сж i м}} / R_{\text{сж i}}) \cdot K_2 + (n_m / n) \cdot K_3 + C_{\text{без доб баз}} \cdot \beta / (C_{\text{без доб}} + C_{\text{м-ой доб}} \cdot \beta \cdot \alpha / 100) \cdot K_4,$$

- где Π - суммарный комплексный балл;
- $\tau_{\text{расп}}$ - сроки достижения требуемой распалубочной прочности бездобавочным наполненным цементом;
- $\tau_{\text{расп м}}$ - сроки достижения требуемой распалубочной прочности наполненным цементом с химическими добавками;
- $R_{\text{сж i м}}$ - среднее значение предела прочности при сжатии наполненного цемента с m – той химической добавкой в i – том возрасте (1, 3, 7, 14 и 28 суток) твердения;
- $R_{\text{сж i}}$ - среднее значение предела прочности при сжатии бездобавочного наполненного цемента в i – том возрасте (1, 3, 7, 14 и 28 суток) твердения;
- n_m - комплексная относительная оценка группы критериев технологичности наполненного цемента с m – той химической добавкой;
- n - комплексная относительная оценка группы критериев технологичности бездобавочного наполненного цемента;
- $C_{\text{без доб баз}}$ - стоимость 1 тонны портландцемента в базовом составе наполненного цемента, рубли (в наших расчетах принята стоимость 1 тонны портландцемента с $S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$);
- $C_{\text{без доб}}$ - стоимость 1 тонны портландцемента в составе наполненного цемента, рубли;
- $C_{\text{м-ой доб}}$ - стоимость 1 тонны m – той химической добавки, рубли;

Система критериев

Критерии	Признак критерия	Оценочные показатели и методы
Критерий изменения скорости гидратационных процессов и процессов твердения	Изменение сроков начала схватывания	Сопоставление данных
	Изменение сроков конца схватывания	Сопоставление данных
	Сроки достижения распулубочной прочности	Сопоставление данных
	Сроки достижения марочной прочности	Сопоставление данных
Критерий изменения прочности	Максимально достигаемая прочность	Величина показателя прочности
	Относительный к бездобавочному составу прирост прочности	$(R_{сж\ доб} - R_{сж}) / R_{сж}$
	Величина удельной прочности	Отношение показателя прочности к расходу клинкерной составляющей
	Мера изменения прочности	$R_{сж\ i} / R_{сж\ 28}$
Критерий технологичности	Мера дефицитности и доступность химической добавки	Относительные показатели
	Экологическая безвредность химической добавки	Специальные испытания
	Простота технологии использования химической добавки	Трудозатраты на введение добавки в состав смеси различными способами
	Длительность сохранения качественных свойств химической добавки	Оценка по результатам испытаний
	Возможные побочные эффекты действия добавки	Оценка по результатам испытаний
Критерий экономичности	Заготовительная стоимость химической добавки	Стоимость добавки и её доставки
	Требуемая рациональная дозировка химической добавки	Расход добавки в расчете на единицу массы клинкерной составляющей
	Общие затраты при рациональной дозировке добавки	Сопоставление результатов

β - расход портландцемента в наполненном цементе в тоннах;

α - дозировка химической добавки, % от массы портландцемента в наполненном цементе;

- K_1 - коэффициент весомости критерия изменения скорости гидратационных процессов и процессов твердения;
- K_2 - коэффициент весомости критерия изменения прочности;
- K_3 - коэффициент весомости критерия технологичности;
- K_4 - коэффициент весомости критерия экономичности.

Получение суммарного комплексного балла позволит производить ранжирование эффективности применения химических добавок при разновариантной постановке задачи ранжирования (имеется в виду удельная площадь поверхности вяжущего, дозировка добавки, ограничения во времени твердения и т.д.).

Заключение. В ближайшей перспективе применения химических добавок ускорителей твердения в цементных системах необходимо предпринять ряд мероприятий, направленных на устранение вышеуказанных проблем. Для этого необходимо, чтобы фирмы-производители химических добавок-ускорителей твердения предоставляли покупателю своей продукции необходимую документацию, содержащую вещественный и химический состав добавки, возможный класс опасности для здоровья человека, предполагаемый механизм и эффект действия добавки, возможную долговечность строительной конструкции на основе цементного бетона с такими добавками. Это позволит целенаправленно, избирательно в каждом конкретном случае подходить комплексно к выбору химических добавок-ускорителей твердения цементных систем и их применению.

Список литературы

1. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон . - М.: Стройиздат, 1989. - 188 с.
2. ГОСТ 24211-2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2011. - 12 с.
3. Козодаев С.П. Ускорение твердения в ранние сроки наполненных цементов для монолитных бетонов на основе применения химических добавок. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Воронеж, 2000. – 22 с.

Козодаев Сергей Петрович – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: kozodaev.s@mail.ru; тел.: 8(473) 2715235.

УДК 628.162

Г.В. Славинская, О.В. Куренкова

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Приведены сведения о типах активных углей, способах их применения в технологии подготовки воды с целью удаления органических веществ разных классов, в том числе гуминовых и фульвокислот, которые в процессе хлорирования воды образуют хлорпроизводные соединения, обладающие канцерогенной и мутагенной активностью

Ключевые слова: активные угли, природные воды, органические вещества, гуминовые и фульвокислоты, сорбция

G.V. Slavinskaya, O.V. Kurenkova

APPLICATION OF ACTIVE CARBONS FOR WATER TREATMENT FROM ORGANIC SUBSTANCES

Provides information about the types of active carbons, methods of their application in water treatment processes to remove organic substances of different classes, including humic and fulvic acids, which are in the process of water chlorination chlorine derivatives form compounds with carcinogenic and mutagenic activity

Key words: active carbons, natural water, organic matter, humic and fulvic acids, sorption

Введение. Природные воды, независимо от типа источника, всегда содержат органические вещества. Их количество строго лимитируется в технологической воде многих производств. Гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), которые преобладают в природных водах, затрудняют получение особо чистой воды для атомной и теплоэнергетики. Их присутствие нежелательно в питьевой воде. Причина в том, что при хлорировании образуются тригалогенметаны (ТГМ) и другие хлорсодержащие продукты, обладающие токсичными свойствами [1]. Коагуляционная обработка позволяет удалить из воды только часть высокомолекулярной органики. При необходимости для более глубокой очистки воды используют селективные анионообменники. Однако наряду с ними или в дополнение к ним применяют активные угли. Активные угли – пористые промышленные адсорбенты, состоящие в основном из углерода. Их получают из различных видов органического сырья. В США их выпускают более 90 видов. По объему потребления на первом месте – водоочистка, рафинирование сахара, очистка газов и т.д.

Теоретические аспекты сорбции на активных углях. Адсорбцией называют концентрирование вещества на поверхности раздела фаз или в объеме пор твердого тела [2]. Вещество, находящееся в газовой или жидкой фазах называют адсорбтивом, после того, как оно перешло в адсорбированное состояние – его называют адсорбатом.

По типу сил, обуславливающих адсорбцию, все адсорбционные явления можно разбить на две основные группы – физическую адсорбцию и сорбцию, основанную на силах химического взаимодействия, или хемосорбцию.

Физическая адсорбция вызывается силами молекулярного взаимодействия. Универсальными силами молекулярного взаимодействия являются дисперсионные силы. Молекулы любого адсорбтива обладают флуктуирующими диполями и квадрупольными, вызывающими «мгновенные» отклонения распределения электронной плотности от среднего распределения [2]. При сближении молекул адсорбтива с атомами или молекулами

адсорбента движение флуктуирующих диполей (квадруполей) приобретают упорядоченный характер, обуславливающий возникновение притяжения между ними. Свое название дисперсионные силы получили вследствие того, что ими вызывается и явление рассеяния света. Дисперсионные силы не зависят от характера распределения электронной плотности в молекулах адсорбтива и адсорбента и поэтому взаимодействие, вызываемое ими, носит неспецифический характер.

В некоторых случаях специфическое взаимодействие может усиливаться в результате образования водородной связи между адсорбированной молекулой и молекулами адсорбента. Характерным примером адсорбции с образованием водородной связи является поглощение воды и спиртов на силикагеле, поверхность которого покрыта гидроксильными группами [2]. Адсорбция является процессом самопроизвольным и экзотермическим, то есть ее протекание сопровождается выделением теплоты.

В отличие от физической адсорбции при хемосорбции не сохраняется индивидуальность адсорбтива и адсорбента. При сближении молекул адсорбтива с поверхностью происходит перераспределение электронов взаимодействующих компонентов с образованием химической связи. Если физическую адсорбцию можно сравнивать с конденсацией, то хемосорбционный процесс должен рассматриваться как химическая реакция, протекающая на поверхности раздела фаз

Физическую и химическую адсорбцию можно различить по теплоте адсорбции. Теплота физической адсорбции соизмерима с теплотой конденсации веществ и не превышает 80-120 кДж/моль. Теплота хемосорбции 1 моль вещества достигает нескольких сотен кДж/моль [2].

Для создания высокоэффективного сорбционного процесса необходимо иметь теорию адсорбции и подтвердить ее правильно поставленными экспериментами по изучению равновесия, кинетики и динамики адсорбции выделяемого компонента. При этом следует учитывать форму существования данного вещества в растворе, то есть способность к ионизации, ассоциации, взаимодействию с растворителем и т.д.

В [3-7] рассматривают адсорбенты и влияние их структуры на адсорбцию органических веществ из водных растворов. Взаимодействие молекул компонентов раствора с атомами или молекулами поверхности твердого тела приводит к тому, что частицы удерживаются в течение некоторого времени на границе раздела фаз. Молекула поглощенного вещества тем дальше находится на поверхности адсорбента, чем больше энергия взаимодействия вещества с ней. При адсорбции компонентов раствора у границы раздела фаз будет концентрироваться тот компонент, у молекул которого время жизни в адсорбированном состоянии больше. При этом число молекул в жидкой фазе убывает быстрее, чем число молекул остальных компонентов раствора. В конечном итоге положение сорбционного равновесия зависит от разности энергий взаимодействия молекул вещества с поверхностью.

Концентрирование вещества на границе раздела фаз сопряжено с разрывом части связей этих молекул с растворителем, то есть с преодолением части энергии сольватации (гидратации в водных растворах). Эта энергия зависит от строения молекул вещества и его концентрации.

Наиболее общей причиной физической адсорбции является энергия дисперсионного взаимодействия вещества с молекулами и атомами, образующими поверхность адсорбента. Дисперсионные взаимодействия практически полностью определяют адсорбцию неполярных молекул на неполярной поверхности. Вклад дисперсионного взаимодействия в энергию адсорбции органических ионов и полярных молекул чрезвычайно велик.

Ситуация коренным образом меняется, если поверхность адсорбента гидрофильна, то есть содержит значительное количество групп и отдельных атомов, способных к образованию водородных связей. В этом случае энергия дисперсионного взаимодействия

молекул с адсорбентом оказывается в 2-2,5 раза меньше энергии водородной связи адсорбента с молекулами воды. Поэтому на границе раздела гидрофильной поверхности и водного раствора преимущественно накапливаются молекулы воды. При этом отношение количеств молекул органического компонента и воды в равновесном растворе после адсорбции возрастает (так называемая отрицательная адсорбция из раствора) [7]. Сделан вывод, согласно которому в общем случае гидрофильные адсорбенты для избирательной сорбции органических веществ из водных растворов непригодны.

По мнению [7], гидрофильные полярные адсорбенты могут быть использованы для решения ряда технологических задач лишь в тех случаях, когда сложные органические молекулы содержат элементы структуры или функциональные группы, способные взаимодействовать с функциональными группами или атомами поверхности адсорбента за счет образования водородных связей или ион-дипольного притяжения.

В [8] экспериментально доказано, что при выборе соответствующего активного угля необходимо учитывать характер природных органических соединений, присутствующих в обрабатываемой воде, причем решающими свойствами с точки зрения процесса сорбции является их молекулярная масса, полярность, адсорбируемость, наличие отдельных ОН-групп и преимущественно алифатический или ароматический характер молекул.

Утверждается, что эффективными сорбентами органических веществ из водных растворов могут быть гидрофобные материалы, адсорбция на которых в основном обусловлена преимущественно дисперсионными силами. К таким адсорбентам относятся углеродные материалы благодаря тому, что их структура образована пакетами дегидрогенизированных ароматических плоских углеродных колец с сопряженными системами sp^2 – связей, обеспечивающими интенсивное дисперсионное взаимодействие с молекулами компонентов раствора [8]. Очевидно, таким взаимодействием обусловлена сорбция спиртов, эфиров, жирных кислот, кетонов, альдегидов, аминов, аминокислот, гликолей, ароматических соединений и др. [9].

Влияние пористости углей на сорбцию. Для решения практических задач в технике используют адсорбенты с развитой внутренней поверхностью. Для получения таких материалов создают специальные условия в процессе его синтеза или в результате дополнительной его обработки. Сорбция определяется наличием микропор, которые в процессе адсорбции заполняются адсорбтивом. Обычно в структуре угля имеются поры в широком интервале размеров.

Физико-химические характеристики углеродных адсорбентов, как установлено в [10], зависят от сырья. Адсорбенты АУВМ-Днепр и СКН имеют развитую микро-мезопористую структуру. В регенерированном активном угле БАУ-А преобладают макропоры, а в АУА-К - микропоры. Углеродные адсорбенты в преобладающем количестве содержат поверхностные оксиды основного характера.

Поглотительная активность АУ в значительной мере определяется характером его пористости. В зависимости от ширины пор, в соответствии с решениями Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC), поры радиусом до 0,2 нм называют субмикропорами, при радиусе 0,2-1,0 нм – микропорами, при 1-25 нм – мезопорами, при радиусе > 25 нм - макропорами. Приведенные данные практически совпадают с классификацией Дубинина [11]. В [12] поры АУ подразделяют на три группы: макропоры (> 200 Å), средние поры (< 200 Å) и микропоры (< 20 Å). Адсорбция происходит в средних и микропорах.

Энергетически, как оказалось, микропоры столь сильно отличаются в зависимости от размера, что исследователи были вынуждены их дифференцировать. Теперь различают микропоры (или истинные микропоры) размером 0,2- 0,7 нм, а также супермикропоры при радиусе 0,7-1,0 нм.

Исследованиями энергетике адсорбции обнаружено, что в микропорах энергия адсорбционного взаимодействия с молекулами выше, чем энергия адсорбции в более широких порах. Супермикропоры по энергии адсорбционного взаимодействия и по характеру заполнения адсорбированными молекулами обладают переходными свойствами от микропор к мезопорам, приближаясь к тем или другим в зависимости от размера [13].

В узких микропорах с эффективным радиусом (или полушириной щели) до 0,5 нм энергия адсорбции выше, чем на поверхности непористых сорбентов или в мезопорах. Согласно [8], причина этого заключается в том, что в узких микропорах поля действия дисперсионных сил противоположных стенок перекрываются, и интенсивность взаимодействия с адсорбированной молекулой почти не зависит от того, в какой части пространства поры она находится – вблизи одной из стенок или в центре, равноудаленном от обеих стенок щелевидной поры.

Соотношение числа пор разного размера чрезвычайно важно, так как переход от мезо- и супермикропористых углей к микропористым ведет к повышению избирательности адсорбции растворенных веществ [13-15], в то же время это замедляет диффузию адсорбированных частиц в грануле сорбента [15]. Это приводит к эффекту “отравления” гранулированных активных углей вследствие блокирования мезопор. В [16] показано, что заполнение мезопор блокирующими агентами приводит к уменьшению коэффициента диффузии, причем наибольшее замедление кинетики адсорбции имеет место для гранулированных углеродных материалов.

При сорбции органических веществ из растворов поры активного угля, которые меньше размера частиц адсорбтива, не участвуют в сорбционном процессе. Это значит, что при адсорбции сложных молекул органических веществ (ПАВ, красителей, полимеров, гумусовых кислот и т.д.) эта часть структуры АУ является бесполезной. В то же время в случае поглощения небольших молекул объем микропор представляет основную долю адсорбирующего объема порового пространства.

Макропоры часто относят к бесполезным, а в ряде случаев и просто вредным элементам структуры, особенно при сорбции из растворов. Объем таких широких пор не используется полностью для избирательной адсорбции из водной среды, так как таковая может реализоваться только в мономолекулярном слое раствора на их поверхности. Удельная же поверхность пор, приходящаяся на единицу массы или объема сорбента, резко уменьшается с увеличением их диаметра.

В связи с вышеприведенными данными очевидно, что марка АУ должна подбираться для каждого конкретного случая. Известные размеры молекул веществ, подлежащих удалению из воды, позволяют определить рациональный интервал ширины пор адсорбентов. Так, ван-дер-ваальсовские размеры молекул метиламина, этиламина, триэтиламина, тетрахлорметана, фенола и анилина составляют 0,52-0,69 нм. Красители, сульфанол и некоторые ПАВ больше в 2-10 раз, то есть около 7 нм. При ассоциации примесей (ПАВ, красителей, гуминовых кислот) в присутствии сильных электролитов образуются мицеллы, размер которых может достигать 10 нм [7].

Альдегиды и кетоны, присутствующие в природных водах, скорее всего, имеют размеры молекул, не превышающие, как и амины или фенол, 1 нм. Поэтому при необходимости сорбции этих веществ активные угли с макро- и даже мезопорами вряд ли пригодны. Если в угле много пор с полушириной $< 0,5$ нм, его применение нерационально, потому что такие микропоры недоступны частицам удаляемого вещества.

Если в растворе смесь низкомолекулярных и высокомолекулярных компонентов, то последние, сорбируясь на поверхности гранул, блокируют мелкие поры и ограничивают доступ малым молекулам в микропоры. В связи с этим считается целесообразным использовать не один сорбент с широким распределением пор по размеру, а хотя бы два, в которых относительно узкое распределение пор. Один из них - микропористый с

интервалом ширины щели, например, от 0,3 до 1,0 нм, другой - мезопористый с размером пор 2-5 нм [7].

В [9] обнаружено, что средний диаметр пор определяет степень адсорбционных сил сорбента. Его увеличение вызывает снижение сил адсорбции, поскольку дисперсионные силы обратно пропорциональны 6-ой степени расстояния между сорбентом и адсорбтивом.

Адсорбция органических веществ. Глубокое удаление органических веществ из воды до сих пор следует отнести к нерешенным проблемам водоподготовки. При оценке эффективности действия поглотителей используют разные показатели. Иногда они отражают содержание конкретных индивидуальных компонентов, например, гуминовых и фульвокислот, карбоновых кислот, простых эфиров, азотсодержащих компонентов. Однако таких работ немного. Чаще всего сорбционную активность поглотителей оценивают, сравнивая бихроматную или перманганатную окисляемость воды до и после фильтрации через поглотитель или спектрофотометрически по величине ее оптической плотности при разных длинах волн. В последнее время определяют брутто-показатель, каковым является содержание общего окисляемого органического углерода ООУ.

Однако он не позволяет выявить характер остающихся в фильтрате веществ. Поэтому при разработке технологии очистки воды выбор поглотителей проводится, как правило, эмпирически, без учета их разной селективности в отношении одинаковых групп органических веществ. Отметим, что кроме гумусовых кислот природные воды содержат белковые и белковоподобные вещества; углеводороды; органические кислоты; фенолсодержащие продукты; жиры, ферменты, витамины, антибиотики [17], органические соединения с полярными группами: аминокислоты, пиридин, сульфокислоты, хинолин, кетокислоты, кетоны, и т. д. [18]. Для оптимизации процесса сорбции необходимо оценку производить спектроскопическими методами; классические аналитические методы недостаточно точны и информативны [8].

Гидрохимии разделяют органические примеси воды по разным признакам на 3-6 групп, например, по молекулярной массе (ММ), содержанию азота, кислотно-основной функции, размерам частиц и др. Применительно к процессу сорбционной очистки воды будет полезным дифференцирование не только типов органических примесей по ММ, на легко и трудно окисляющиеся, но также на электролиты и неэлектролиты. При поиске методов их удаления нельзя этого обстоятельства не учитывать. Такой подход априори означает, что необходимо предусмотреть этапы очистки, направленные на удаление веществ неионогенных (возможно, на активных углях), а также ионогенных соединений, для чего необходимы ионообменники.

Выбор сорбентов при очистке природных вод, как правило, проводится без какого либо обоснования. Теоретическое прогнозирование, которое часто применяют при удалении индивидуальных веществ из сточных вод активными углями [19], в данном случае затруднено непостоянством состояния примесей в природных водах и зависимостью их свойств от внешних условий.

Авторы [20] при удалении органических веществ типа пестицидов, хлорорганических веществ на гранулированном активном угле использовали математическую модель. Основные параметры, заложенные в модель, были получены при проведении предварительных лабораторных исследований подземной воды, загрязненной гуминовыми кислотами. Получили, что в присутствии ГК эффективность адсорбции других органических веществ уменьшается.

До появления синтетических ионообменных материалов при подготовке воды использовали разнообразные материалы. Несмотря на значительное увеличение выпуска самых разнообразных типов сорбентов - цеолитов, силикагелей, алюмогелей и др., ведущую роль по-прежнему играют гранулированные активные угли (ГАУ).

Существует огромное количество марок АУ, предназначенных не только для очистки воды, но и других технологических жидкостей и газов. В обширной литературе описываются теория и технологические режимы работы фильтров с АУ для извлечения из сточных вод растворителей, поверхностно-активных веществ, фенолов, бензола, анилина, ароматических и алифатических карбоновых кислот, аминосоединений, спиртов, многочисленных производных этих соединений и т.д. Процессам применения АУ посвящено много подробных статей и монографий [3, 4, 7, 21-25], в том числе и об их использовании для подготовки природных вод, а именно удаления из них органических веществ.

При использовании АУ необходимо помнить, что АУ может выделять в воду некоторые примеси [26]. Так, при сорбции на разных АУ (ROW-08-S, LSS, LFVG 693) хлорорганических соединений (ХОС) из хлорированных грунтовых вод, установили, что концентрации некоторых ХОС, особенно хлороформа, может быть в обработанной воде выше, чем в исходной. Поэтому рекомендуют так изменить систему подготовки воды, чтобы образование ХОС, особенно хлороформа, было сведено к минимуму.

Появившиеся в последние десятилетия углеволоконистые адсорбенты (УВА) получают на основе индивидуальных полимеров - гидратцеллюлозы, полиакрилонитрила. Они обладают однородной микропористой структурой. Макро- и мезопоры у УВА отсутствуют, либо имеются в незначительных (до 0,1 см³/г) количествах, а микропоры (до 0,6 см³/г) своими устьями выходят непосредственно на поверхность волокна. Благодаря такой структуре, а также малому (10-12 мкм) диаметру волокон по сравнению с диаметром гранул (2-3 мм) ГАУ скорость сорбции на УВА в 3-5 раз, а десорбции - в 10-15 раз выше, чем на ГАУ.

УВА нашли широкое применение для очистки биологических жидкостей в медицине, сорбции веществ из разбавленных растворов органических веществ, из паровоздушных смесей и, вероятно, являются перспективными для очистки воды. Следует отметить, что поверхность УВА содержит активные ионогенные группы как кислого, так и основного характера в количествах до 2 мг-экв/г, что делает УВА полифункциональным ионообменником.

Пришли к выводу, что остановки фильтров с УВА способствуют улучшению качества очищенной воды после паузы. Происходит перераспределение поглощенного вещества по слою сорбента за счет диффузии, что приводит к повышению его динамической активности. Для обеспечения полной отработки слоя до регенерации целесообразно устанавливать несколько адсорбентов и работу проводить в циклах: адсорбент-отдых – адсорбент – отдых и т. д. – десорбция. Считают перспективным использование УВА для очистки воды от легко окисляемой органики. Регенерацию осуществляют паром при 120-130 °С в течение 2-3 часов. Созданы волоконистые сорбенты [27], с которых можно десорбировать органические вещества растворами NaOH разной концентрации.

Разработана угольная ткань [28], имеющая малый диаметр активных волокон. Поэтому она обеспечивает режим ультрафильтрации водного потока и в несколько раз большую скорость адсорбции, чем гранулированный уголь, что повышает эффективность улавливания растворенных и дисперсных загрязнений.

Во многих технологических процессах применяют адсорбцию с целью выделения целевого продукта или для очистки газов и жидкостей. Активные угли до сих пор остаются самыми востребованными адсорбентами в пищевой промышленности, например, в технологии производства ликеро-водочных изделий. АУ используют для очистки водно-спиртовой смеси от альдегидов и кетонов, ухудшающих органолептические характеристики водок. Их количество невелико, но присутствие даже небольшого количества этих соединений выводит изделие за рамки стандарта. Поэтому роли АУ в процессе производства алкогольных напитков придается большое значение.

Сочетание сорбции на АУ с другими методами. С целью интенсификации процесса сорбции на активных углях и продления межрегенерационного периода исследователи и технологи ищут пути усиления сорбции, варьируя режим адсорбционного процесса или состав и свойства примесей различными физико-химическими методами. В этом смысле весьма действенно предварительное озонирование воды, флокуляционно-коагуляционное осветление, фильтрование через песок и повторное озонирование. Окисляемость речной воды при фильтровании была снижена до 0-0,8 мг O_2 /л [29].

Считают, что предварительное озонирование вместо хлорирования создает условия для более интенсивной и более продолжительной сорбции примесей, что удлиняет межрегенерационный период фильтра.

С целью удлинения срока работы фильтра воду перед подачей на слой АУ частично освобождают от органических веществ коагуляцией, затем хлорируют с дозой хлора 0,3-0,5 мг/л. В таком фильтре не только поглощаются органические загрязнения из воды, но и неиспользованный хлор [30]. В [28] полагают, что комбинирование микропористого АУ и микропористых углеродных тканей можно решить проблему очистки воды от гумуса.

Активные угли используют, совмещая процесс коагуляции с углеванием для очистки воды от органических веществ на ТЭС [31]. По результатам экспериментальной проверки установили, что для более глубокой очистки воды от гуминовых веществ перед сорбцией примесей на АУ, целесообразно проводить коагуляцию [32].

В работе [28] использовали угольную ткань, имеющую малый размер активных волокон. Поэтому она работает и как сорбент, и как ультрафильтрационная мембрана. Однако в этом варианте скорость адсорбции в несколько раз больше, чем на гранулированном угле.

Высокая (до 99 %) эффективность применения активного угля для улавливания из воды таких неионогенных веществ, как бензол, толуол и других углеводородов зафиксирована в [33].

В [34] установлено, что при фильтровании воды через АУ количество органических веществ уменьшается. Однако велико количество бактерий как в фильтрате, так и в самом фильтре, причем их гораздо больше, чем в фильтре, загруженном песком. Следует отметить, что применение биореакторов, в которых бактерии разлагают органические вещества, за рубежом не редкость [35]. В биоадсорбере [36], в котором во взвешенном слое сорбента происходит поглощение органических примесей и их окисление микроорганизмами, обеспечивается непрерывная регенерация адсорбента. Окисляемость по БПК снижается до 1,5-3 мг O_2 /л, концентрация аммонийного азота до 0,5-2,0 мг/л.

Сильноокрашенные воды, как правило, вначале подвергают коагуляционной обработке. При этом планируется, что в осветленном фильтрате после механического фильтра останется не более 50 % органических веществ. Однако такой результат достигается далеко не всегда. В [37, 38] зафиксирован эффект удаления ГК и ФК ниже этого уровня – 20-50 %. Эффективность коагуляции водопроводной воды по перманганатной окисляемости в составила всего 20-25 %.

Анализ литературы об очистке природных вод от органических веществ адсорбцией приводит к заключению, что при выборе поглотителей за рубежом часто исходят из принципа сита: вначале удаляют вещества с молекулярной массой (ММ) 150000-100000, затем 100000-50000 и т. д. [39]. Но наряду с высокомолекулярными примесями, имеющими большой размер частиц, присутствуют в воде и низкомолекулярные компоненты, размеры которых невелики: например, карбоновые кислоты с термодинамическим радиусом COO^- -иона - 2,35, $HCOO^-$ -иона - 1,58 Å [40]; спирты с радиусом молекул по данным рефракции и электронной поляризуемости: C_2H_5OH -1,88; C_3H_7OH – 2,2; C_4H_9OH – 2,62 Å [41].

Это значит, что при "ситовом" принципе выбора поглотителей органических веществ примеси с малыми размерами молекул не будут полностью улавливаться системой. Из

этого следует, что при разработке технологической схемы подготовки воды нужно исходить из состава и физико-химического состояния органических веществ в воде. Применительно к процессу ее сорбционной очистки полезно дифференцирование органических примесей не только по ММ, на легко и трудно окисляющиеся, но также на электролиты и неэлектролиты. Такой подход априори означает, что необходимо предусмотреть этапы очистки, направленные на удаление этой группы веществ. Последние поглощаются как активными углями, так и анионитами.

Выбор сорбентов при очистке природных вод, как правило, проводится без какого либо обоснования. Теоретическое прогнозирование, которое часто применяют при удалении индивидуальных веществ из сточных вод активными углями [19], в данном случае затруднено непостоянством состояния примесей в природных водах и зависимостью их свойств от внешних условий.

Анализ литературы и собственный опыт привел авторов [19] к выводу, что при наличии широкого спектра макропористых анионитов активные угли используют в качестве сорбентов даже при новейших сложных методах водоподготовки, например, после коагуляции, сорбции, окисления озоном или KMnO_4 . Хотя ионообменники-поглотители позволяют избавиться от органических загрязнений разных классов, без использования АУ обойтись трудно.

Применение соответствующих количеств озона (0,75 мг/л) благоприятно влияет на процессы коагуляции и сорбции на активном угле, значительно увеличивая эффективность водоочистки [8].

В лаборатории охраны природы ун-та в Мичигане (США) исследован метод очистки подземных вод от бензола, толуола и других углеводородов [42]. Очистку воды проводили в трех лабораторных реакторах диаметром 25, 50 и 75 мм с загрузкой из биологически активного угля при 15 °С. Высота загрузки угля 92, 184 и 322 см. Расход воды 0,3, 0,9 и 2,2 л/мин. Время обработки от 3,3 до 6,7 мин. Эффективность очистки составила 92-99,7 %.

Применением активированного полукокса была решена проблема подготовки воды [43] с исходной окисляемостью 18,5 мг O_2 /л. При средней 50 %-ной эффективности очистки объем обрабатываемой воды составлял 20000-30000 $\text{м}^3/\text{м}^3$ загрузки фильтра. Предварительной коагуляционной обработкой и сорбцией снизили ПО до 5,9 мг O_2 /л.

Известно, что увеличение степени дисперсности сорбентов приводит к росту их сорбционной активности. Поэтому АУ используют в порошкообразном виде, намывая на инертную подложку. Чтобы усилить проницаемость слоя, в [44] смешали АУ с порошкообразными ионообменниками и волокнистыми материалами. В итоге оказалось, что гидравлические характеристики фильтрующей подушки в 10 раз лучше, чем у слоя только из АУ. При скорости потока 2 м/ч содержание органических веществ в воде артезианского источника снизилось на 95 %, при этом удалялись хлорорганические производные, образовавшиеся в результате предварительной дезинфекции воды хлором. Хорошие результаты получены при испытании данного метода в сахарной промышленности для обесцвечивания сахарных сиропов [44].

Получен высокий эффект сорбции [28] при использовании комбинированного поглотителя, состоящего из супер-микропористого активного угля и микропористого углеродного тканого материала.

Комбинируют не только угольные сорбенты с угольными, но чаще всего ионитные материалы с АУ. Это весьма известный и распространенный технологический прием. Рекомендовано вначале пропустить воду через макропористый сильноосновный анионит в солевой форме, затем через АУ. Описана практика сочетания 2-3-х типов адсорбирующего материала в одном сорбционном фильтре [45]. Например, фильтрующую загрузку можно составить из трех последовательно расположенных слоев: слоя гидрофобного органофильного силиката, служащего в качестве молекулярного сита и способного

сорбировать такие крупные молекулы, как молекулы бензола; слоя сильноосновной анионообменной смолы, имеющей высокую пористость и большую обменную емкость; самый нижний – слой активного угля.

Близкое по смыслу решение было реализовано в патронном фильтре для очистки питьевой воды в [46]: первый слой – гидрофобный силикагель с размером каналов 54 Å, который задерживает молекулы ароматических веществ с размером, превышающим размер молекулы бензола ($> 6\text{Å}$); макропористый высокоосновный анионит для удаления гуминовых веществ, пестицидов, тригалогенметанов; третий слой – гранулированный активный уголь, который поглощает Cl_2 , другие примеси и запахи воды.

Высокой эффективности очистки способствует низкая скорость потока через фильтр. Так, отмечены низкие значения окисляемости ($\sim 1 \text{ мг O}_2/\text{л}$) обработанной водопроводной воды при очень малой скорости фильтрации – 0,6 м/ч. В таком режиме исследованы угли ДАК, КАД - иодный, АГ -3, АГ-5, сульфоуголь и антрацит [47]. Отмечены лучшие образцы – ДАК и АГ-5.

Следует отметить, что активные угли используют не только в неподвижном, но и в перемещающемся слое [48]. При адсорбции в колоннах с движущимся слоем угля установлено, что вещества с более высокой молекулярной массой удаляются полнее из раствора в начальных стадиях процесса. Однако проскок его после колонны нарастает быстрее. Это авторы объясняют тем, что компоненты с большей молекулярной массой характеризуются большей энергией адсорбции, и поэтому удаляются более полно в начальной стадии процесса. Так как перенос крупных молекул в пористой структуре угля происходит медленно, активные центры на поверхности гранул АУ скоро достигают предельного насыщения, и адсорбция таких молекул вещества замедляется. Особо подчеркивается, что размер частиц АУ должен быть возможно малым.

Возможность повышения эффективности сорбции и особенно десорбции органических веществ природного происхождения на углеграфитовых материалах путем их поляризации с помощью внешнего источника постоянного тока изучали в [49]. Уголь СКТ-2 засыпали в пространство между двумя мембранами МК-40. Рабочий раствор содержал 300 мг/л Na_2SO_4 и 10 мг/л гумата натрия.

Для улучшения гидродинамических условий в фильтре поток воды могут направлять не сверху вниз, а снизу вверх. При этом исключается слеживаемость фильтрующего материала, участки с уплотненной загрузки полностью отсутствуют. Проницаемость слоя максимальна, а поверхность каждой гранулы доступна адсорбтиву. При таком режиме работы после фильтров с АУ марки БАУ-М [50] питьевая вода имела цветность всего 1-1,5 градуса хромово-кобальтовой шкалы. Показатель бихроматной окисляемости снизился в 2-3 раза. Особо, на наш взгляд, следует отметить, тот факт, что система успешно функционировала при высокой для адсорбционной технологии скорости потока – 10 м/ч. Это позволяло весьма производительно использовать площадь фильтрации сорбционной колонны.

Сорбционная очистка воды от органических веществ осложняется в присутствии нерастворенных соединений железа. При $\text{pH} > 3-4$ оно существует в виде гидроксидов. В порах активного угля частицы оксида железа размещаются в наиболее узких доступных участках мезопор, занимая поверхность 1,9- 4,7 $\text{м}^2/\text{г}$ [51]. Они блокируют входы в целые области микропористой структуры угля, что приводит к уменьшению адсорбционной емкости низкомолекулярных соединений, например, фенола, на 20-30 %, не отражаясь на адсорбции больших молекул и мицелл, для которых микропоры угля и так недоступны по стерическим причинам.

Анализ литературы и собственный опыт привел авторов [52] к выводу, что при наличии широкого спектра макропористых анионитов активные угли используют в

качестве сорбентов даже при новейших сложных методах водоподготовки, например, после коагуляции, сорбции, окисления озоном или KMnO_4 .

Однако в фильтрах с АУ происходит накопление бактерий в слое. В [50] отмечается, что в начале цикла коли-титр был > 300 , микробное число профильтрованной воды ниже, чем исходной. После пропускания 1000 л воды коли-титр и микробное число исходной и профильтрованной воды практически не отличались, что объясняется накоплением механических загрязнений в слое АУ, на которых разрасталась микрофлора. Для предотвращения этого явления АУ обрабатывали дозой 1 мг Ag_2O (в пересчете на металлическое серебро) на 1 г АУ. Фильтрат после обработанного таким образом слоя отвечал нормам ГОСТа "Питьевая вода" по бактериологическим показателям.

Проведено [53] сравнение сорбционных свойств 4 типов гранулированных активных углей (марки WVC, JCI, F 400, W 950) в отношении органические примеси. Эффективность работы ГАУ оценивалась по степени снижения ООУ, концентрации тригалогенметанов (ТГМ) и галогенсодержащих соединений (ГОС). Опыты проводились на природной воде после ее известкования, осветления и хлорирования. Отмечено, что при фильтровании через ГАУ воды, прошедшей стадию хлорирования, концентрация Cl_2 снижается. Количество высокомолекулярных органических соединений, например, хлорированных пестицидов, снижалось на 80-90 %.

В [54] с целью ограничения количества высокомолекулярных примесей, попадающих на угольный фильтр, природную воду сначала очищают в блоке патронных фильтров-микрофильтров. Основную задачу в цикле получения обессоленной воды с $\chi \sim 1$ мкСм·см видят в максимально полном удалении органических и биозагрязнений.

Очистка воды на АУ от гумусовых веществ. Очистка сорбцией питьевой воды стала еще более актуальной в связи с тем, что за последние годы количество веществ, на которые тестируется вода, резко возросло в той же мере, в какой усовершенствовались аналитические методы анализа [55].

Применение активных углей в водоподготовке традиционно. Однако мнения о перспективности использования активных углей (АУ) для удаления ГК и ФК неоднозначны. Так, в [56] в результате проведенных исследований установлено, что ГАУ (гранулированные АУ) обладают широким адсорбционным спектром действия, и в течение длительного времени способны поглощать 25-30 % природных органических примесей, в том числе и высокомолекулярные гуминовые кислоты. Отмечается, что синтетические загрязнения при этом сорбируются несколько хуже. В то же время авторы [57] установили, что испытанные ими АУ хорошо поглощают фенол, но совсем не сорбируют гуминовые кислоты.

В [58] проведено сравнение эффективности применения активных углей АГ-3, Фильтрасорб-300 и Акант-мезо при очистке воды рек Десны и Днепра от органических веществ (для снижения перманганатной окисляемости и цветности). Оно показало, что одинаковое качество очищенной воды (окисляемость 1,3-2,5 мг $\text{O}_2/\text{л}$ деснянской воды и 10-15 град. цветности днепровской воды) достигается при удельном расходе угля Акант-мезо всего 0,3 кг/м³, что в 7 раз меньше расхода угля АГ-3, и практически совпадает с расходом угля Фильтрасорб-300. Считают, что высокая эффективность угля Акант-мезо при очистке речной воды от органических веществ обусловлена как общим большим объемом адсорбционного пространства (0,5 см³/г) и эффективной поверхностью 1200 м²/г, так и развитой системой узких мезопор с удельной поверхностью до 400 м²/г и объемом таких пор 0,23 см³/г (у Фильтрасорба-300 поверхность мезопор ~ 300 м²/г, у угля АГ-3 - 50-60 м²/г). В условиях эксперимента (высота слоя угля 0,33 м) дозе Акант-мезо 0,3 кг/м³ соответствует лишь ~ 18 % объема мезопор, использованного для сорбции фульвокислот из деснянской воды.

Авторы [59] исследовали сорбцию гуминовых кислот различной молекулярной массы на активном угле. Пришли к выводу, что фракция с молекулярной массой > 40000

сорбируется значительно хуже. Получена корреляция между молекулярной массой, распределением в активном угле пор по размеру и эффективностью сорбции. Установили, что при предварительной подготовке воды коагуляцией молекулярно-массовое распределение гуминовых кислот значительно изменяется.

При исследовании сорбции органических веществ из артезианской воды (водопровод г. Воронежа) [60] испытаны марки активированных углей АР-3, АР-5, АГ-2, АГ-3, АГ-5, СКЛТ, АГ-4М и СКТ. При высоте слоя 100 см и скорости 5 м/ч из воды с ПО 1,5-2,0 мг О₂/л фильтрацией через оказавшиеся лучшими – АГ-2 и АР-5 удалось снизить ПО на 67 и 42 % соответственно. Образец АГ-2 был затем включен в качестве предфильтра в схему обессоливания воды р. Воронеж (ПО - 7,3, а БО – 16,2 мг О₂/л, объем угля и ионитов – по 250 мл, скорость потока 5 м/ч). Схема 1: АГ-2→КУ-2→АВ-17. Испытывалась также схема 2 - без угля: КУ-2→АВ-17.

Оказалось, что на АУ легко окисляющихся примесей удалено всего 11 % (по величине ПО), а всех веществ, в том числе и трудно окисляющихся – 40 % (по величине бихроматной окисляемости БО). Из этого следует, что поглощенные углем АГ-2 примеси на 75 % состоят из трудно окисляющихся ингредиентов.

В процессе этого эксперимента выявилась, по нашему мнению, весьма неожиданная закономерность. Легко окисляющиеся органические примеси из исходной речной воды катионит не поглощает: ПО воды на входе и выходе из слоя одинаковая. В то же время по уменьшению величины БО можно судить о сорбции катионитом 20 % трудно окисляющихся веществ от исходного содержания в сырой воде. При этом отмечено снижение ее цветности с 50 до 30 градусов хром-кобальтовой шкалы. Из этих фактов, на наш взгляд, можно сделать вывод: катионит поглощает трудно окисляющиеся окрашенные органические вещества – то есть гумусовые примеси природных вод. Это заключение расходится с общепринятым мнением, согласно которому катионит КУ-2 не сорбирует органические соединения из природных вод. Оно появилось, очевидно, потому, что контроль проводился только по величине ПО.

Кроме того, обнаружилось, что после удаления на фильтре с АУ 40 % примесей, катионит КУ-2 становится способным к сорбции легко окисляющихся веществ и поглощает 27 % таковых от их общего содержания в сырой воде.

О том, что АУ значительно изменяет качественный состав примесей в речной воде, свидетельствует также поведение анионита АВ-17: зафиксирована его более высокая адсорбционная активность в первой схеме. Из воды, прошедшей угольный фильтр и катионит КУ-2, анионитом поглощается 65 %, в то время как в отсутствие АГ-2 – всего 50% (схема 2).

Ранее нами проведены исследования взаимодействия активных углей с ГК и ФК [60]. Испытаны марки отечественных углей: АР-3, АР-5, АГ-2, АГ-3, АГ-5, СКТ-ВТУ-2, БАУ, КАД, АГН, СКТ-ВТУ-2 и СКТ. Отмечено, что из них пять последних оказались наиболее пригодными. Однако при достаточной сорбционной емкости они имеют плохие кинетические свойства. Тем не менее, сделано заключение, согласно которому применение АУ в технологии очистки воды имеет определенный интерес, так как кроме ГК и ФК они сорбируют органические вещества других групп, например, сложные и простые углеводы и белковоподобные вещества [60], которые не удаляются коагуляцией.

Высокий эффект очистки достигнут применением активных углей АГ-Н и АГ-5 в цикле кондиционирования воды реки Западная Двина, которая имеет цветность летом до 30, а зимой до 45 градусов. Цветность обусловлена присутствием гуминовых веществ. Величина по сезонам имела ПО от 6 до 25 и БО от 28 до 37 мг О₂/л [61]. При высоте слоя 80 см и скорости фильтрации 10 м/ч ПО фильтрата ≤ 0,4-0,5 и бихроматная окисляемость (БО) 3,4-4,9 мг О₂/л. Сорбционная емкость по ПО для АГ-Н не менее 3,1 кг/м³; для АГ-5 около 2,2 кг/м³.

При сочетании коагуляции примесей воды реки Эльбы с ПО ~ 43 мг O_2 /л дозировкой $FeCl_3$ и сорбции на активном угле общий эффект обработки составил 35 %. Любопытно, что в аналогичных условиях анионит Wofatit AD-41 поглощал 41-54 % ПО [62].

На электростанциях колонны с АУ могут выполнять не только роль головных, то есть барьерных фильтров, но используются также в качестве промежуточных ловушек органических веществ. Например, в [63], для устранения “органики” после предварительной коагуляции воды и первой ступени обессоливания, практически в середину технологической схемы включены фильтры с АУ. По этой схеме воду, которая осветлена коагуляцией, частично деминерализована ионным обменом (1-ая ступень) и очищена от примесей органической природы на фильтре с АУ, направляли для окончательного глубокого обессоливания на фильтры смешанного действия (ФСД). При такой многоступенчатой обработке в воде определено 60 мкг/л ООУ.

Согласно наблюдениям и практическому опыту авторов [64] ГК и ФК в общем случае нецелесообразно удалять с помощью АУ, так как ГК и ФК в воде всегда много, а емкость АУ исчерпывается быстро. Поэтому следует вначале производить очистку воды соответственно подобранными сортами ионитов, а фильтры с АУ использовать для извлечения остаточных количеств ГК и ФК, а также различную неионогенную “органику” типа тригалогенметанов и хлорированных пестицидов.

В процессе сравнительных испытаний углей установлено [65], что при исходной окисляемости воды 4,3-4,5 мг O_2 /л фильтрацией через уголь АГ-3 достигнута более высокая эффективность очистки воды, чем при использовании марки БАУ: 78 % против 72 %. Полученные результаты, на наш взгляд, обусловлены достаточной высотой слоя (80 см) и низкой скоростью протекания воды – всего 2 м/ч. Авторы акцентируют внимание на зависимости эффективности адсорбционной очистки воды от времени года. При прочих равных условиях, по их данным, длительность фильтроцикла в летнее время в два раза меньше, чем в зимне-весеннее. Можно заключить, что в летний период в воде образуются трудно адсорбируемые формы органических веществ.

Хотя ионообменники-поглотители позволяют избавиться от органических загрязнений разных классов, без использования АУ обойтись трудно. В установках обессоливания воды на электростанциях [66] традиционно использовали АУ.

В недиссоциированном состоянии (при низких значениях рН), когда повышается гидрофобность молекул гуминовых и фульвокислот [67, 68], их сорбируемость активным углем возрастает в 2-3 раза и сохраняет стабильность в течение длительного времени. Столь же хороший результат получен при наложении электрического поля в случае использования нетканого углеродного материала [69].

Весьма нежелательным явлением при использовании фильтров с АУ является накопление бактерий в слое. В [50] отмечается, что в начале цикла коли-титр был > 300 , микробное число профильтрованной воды ниже, чем исходной. После пропускания 1000 л воды коли-титр и микробное число исходной и профильтрованной воды практически не отличались, что объясняется накоплением механических загрязнений в слое АУ, на которых разрасталась микрофлора. Для предотвращения этого явления АУ обрабатывали дозой 1 мг Ag_2O (в пересчете на металлическое серебро) на 1 г АУ. Фильтрат после обработанного таким образом слоя отвечал нормам ГОСТа “Питьевая вода” по бактериологическим показателям.

Отмеченный в [65] результат очистки воды, на наш взгляд, очень высокий. Чаше эффективность действия АУ гораздо ниже. Так, в [70] при подготовке воды для электролиза степень очистки воды не превысила 45 % по перманганатной окисляемости.

При исходной окисляемости воды 25-30 мг O_2 /л отечественный активный уголь АГ-3, разрешенный Минздравом СССР, стабильно снижал окисляемость и цветность воды в 2 раза [71]. Для достижения такого устойчивого результата высота слоя угля должна

обеспечивать время нахождения воды в слое не менее шести минут. Установка эксплуатировалась при скорости потока 10 м/ч.

Отмечено стабильное удаление 25-30 % природных органических веществ, в том числе и высокомолекулярных гуминовых кислот, гранулированным углем в течение длительного времени [56, 72]. Показано [72], что примеси синтетического происхождения поглощаются испытанными углями несколько хуже. Результаты противоположного характера изложены в других работах [75]: по их данным АУ хорошо удаляет фенолы, в то время как ГК не сорбирует вообще. Не выше 30 %-тов ООУ из воды подземного источника удавалось извлекать на АУ [76]. Сделано заключение, что с помощью АУ удаляются те примеси, которые поглощают УФ-излучение. Как известно, к таковым относятся ГК и ФК. Сорбция из воды анионного ПАВ некаля активными углями марок ВСК, агросорб-1, энтеросорбент оказалась неудовлетворительной как по величине поглощения, так и по скорости сорбции (константа скорости сорбции $2-8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) [73].

В работе [74] авторами проведено технико-экономическое сравнение разных методов очистки воды от органических веществ: пылевидными и гранулированными углями, сорбцией на ионообменных смолах, обратным осмосом и ультрафильтрацией. Обратный осмос обеспечивает довольно высокую эффективность очистки воды от широкого спектра органических загрязнений, однако стоимость такой обработки слишком высока, что ограничивает его широкое промышленное внедрение. Ультрафильтрация существенно дешевле обратного осмоса, но гарантирует удаление из воды только больших органических ионов. При сравнении экономических показателей всех вышеуказанных способов получен неожиданный результат: с технико-экономических позиций наиболее выгоден метод очистки природных вод не только от привкусов и запахов, но также от гумусовых и синтетических веществ адсорбцией на АУ с последующей регенерацией непосредственно на установке обессоливания.

Выводы. Активные угли были и остаются востребованным материалом для извлечения из природных и сточных вод органических веществ разных классов, но неионогенного характера. Для продления межрегенерационного периода адсорберов предлагается воду вначале подвергать коагуляции. Интенсифицировать эффективность сорбции можно путем разрушения больших органических молекул методами окисления хлором, озоном, действием внешней поляризации и др. Активные угли концентрируют на своей поверхности бактерии. Перед использованием в питьевом водоснабжении АУ необходимо отмывать от содержащихся в них примесей.

Список литературы

1. Славинская Г.В. Физико-химическое обоснование и реализация процессов удаления гумусовых кислот из водных растворов методом препаративной хроматографии. – Автореф. дисс... д.х.н. - Воронеж, 2002. - 56 с.
2. Кельцев Н.В. Основы сорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
3. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Гора И.Г. Адсорбция органических веществ их воды. - Л.: Химия, 1990. - 256 с.
4. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. – Киев: Наукова думка, 1983. - 240 с.
5. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. - М.: Химия, 1983. - 288 с.
6. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. - Киев: Наукова думка, 1978. - 174 с.

7. Strauss Sheldon D. Water treatment for high-pressure system // Power. - 1985. - 129, № 6. - P. 1-16.
8. Šorm Jan. Odstraňování organických látek z vody adsorpcí na granulovaném aktivním uhlí // Mod. metody úpr. vody: Sb. přednáš. Mezinár. konf., Příbram, 22-24 květ., 1990. - Příbram, 1990. - С. 383-389.
9. Мамченко А.В., Новоженюк М.С. Сорбция гумусовых веществ ионитом при умягчении воды // Химия и технология воды. - 1997. - Т. 19, № 3. - С. 242-249.
10. Махорин К.Е., Пищай И.Я. Физико-химические характеристики углеродных адсорбентов // Химия и технология воды. - 1996. - Т. 18, № 1. - С. 74-83.
11. Дубинин М.М. // ДАН СССР. - 1981. - Т. 261, № 2. - С. 399-402.
12. Press S. Anwendung von Aktivkohle und Regenerierung der Kohle // Techn. Mitt. - 1987. - Bd. 80, № 6. - P. 327 - 333.
13. Якимова Т.И., Мартич В.Е., Мамченко А.В. Внутридиффузионная динамика адсорбции растворенных веществ неоднородно-пористыми активными углями // Химия и технология воды. - 1988. - Т. 10, № 4. - С. 294-297.
14. Якимова Т.И., Мамченко А.Е., Когановский А.М. Исследование адсорбции растворенных веществ промышленными активными углями // Химия и технология воды. - 1979. - Т.1, № 1. - С. 26-29.
15. Принцип выбора структуры активных углей для очистки воды от органических веществ // Химия и технология воды. - 1980. - Т. 2, № 2. - С. 111-114.
16. Мамченко А.В., Мартич В.Е., Якимова Т.И. Влияние блокирования мезопор активных углей на внутридиффузионную кинетику адсорбции растворенных в воде органических веществ // Химия и технология воды. - 1986. - Т. 8, № 3. - С.11-14.
17. Варшал Г.М., Кащеева И.Я., Сироткина И.С. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов // Геохимия. - 1979. - № 4. - С. 597-607.
18. Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Шевченко М. А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды // Киев: Наукова думка. - 1980. - Т.1. - 680 с. (С. 163).
19. Pejsey Tenju, Kojceva Genca. Zur Nutzung von Aktivkohle zur Trinkwasseraufbereitung in der VB Bulgarien // Wasserwirt. - Wassertechn. - 1988. - Vol. 38, № 2. - P. 33-34.
20. Pirbazari M., Mitner J. GAC adsorber design for removal of chlorinated pesticides // J. Environ. Eng. - 1991. - Vol. 117, № 1. - P. 80-100.
21. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. - Л.: Химия, 1984. - 216 с.
22. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. - Л.: Химия, 1982. - 168 с.
23. Левченко Т.М., Кожанов В.А. Зависимость количества адсорбента от природы извлекаемого вещества, его концентрации и растворимости в воде // Химия и технология воды. - 1979. - Т.1, № 2. - С. 9-12.
24. Sander Richard. Effekt of pre-chlorination on activated carbon adsorption // J. Environ. Patol., Toxikol. and Oncol. - 1987. - Vol. 7-8. - P. 339 – 350.
25. Randtke S. Organic contaminant removal by coagulation and related process combinatio // J. Amer. Water Works Assoc. - 1988. - Vol. 80, № 5. - P. 40.
26. Fokken B., Kurz R. Removal of purgeable organic chlorine compounds by activated carbon adsorption // J. Environ. Pathol., Toxicol. and Oncol. - 1987. - Vol. 7, № 12. - P. 351- 361.
27. Андреева И.Ю., Ильина И.Н. Сорбционное извлечение определение гуминовых и фульвокислот в природных водах // Вестник С.-Петербургского ун-та.- Серия 4. - 1994. - № 1. - С. 111-114.

28. Лавров В.В., Павленко И.В., Рейфман Л.С. Глубокая адсорбционная очистка воды от растворенных органических веществ. // Межвуз. сб. «Сорбенты и сорбционные процессы». - Л. - 1989. - С. 169-177.

29. Тулюпа Ф.М., Попович Г.М., Лантух Г.В. и др. Сорбционное концентрирование ФК при анализе вод // Химия и технология воды. - 1989. - 11, № 7. - С. 611-613.

30. Strauss Sheldon D. Water treatment for high-pressure system // Power. - 1985. - Vol. 129, № 6. - P. 1-16.

31. Козьмин Г.В., Баулина А.И., Можаяева В.И. О возможности применения пылевидного активированного угля в водоподготовке тепловых электростанций // Энергетик. - 1983. - № 11. - С. 13-14.

32. Ebie Kunio, Li Fusheng, Yuasa Akira Адсорбция активированным углем гуминовых веществ и опасных органических веществ // Suido kyokai zasshi = J. Jap. Water Works Assoc. - 1995. - Vol. 64, № 9. - С. 38-48.

33. Voice Thomas C., Zhao Xianda, Shi Jing, Hickey Robert F. Remediation of contaminants with biological activated carbon systems // 20th Annu. RREL Res. Symp., Cincinnati, Ohio, March 15-17, 1994: Abstr. Proc. - Cincinnati (Ohio), 1994. - С. 122-126.

34. Caizo p.R., Suffet I.H., James P. Jr. Design and operational experiences with activated carbon adsorbers: treatment of Delaware river water, US // Proc. 41st. Innd. Waste Conf., West Lafayette. - № 7/8. - P. 289-317.

35. Способ очистки воды от хлорорганических соединений. - Патент 2005695 Россия, МКИ⁵ С 02 F 3/34/ Шевцов В.Н., Морозова К.М., Нечаев И.А. Комплексный н.и. и констр.-технол. Ин-т водоснабжения, классификации, гидротехнических сооружений и инженерной геологии. - 5015986/13; Заяв. 5.12.91; Оpubл. 15.1.94; Бюл.1.

36. ВНИИ ВОДГЕО: Плоды творчества // Бюл. строит. техн. - 1995. - № 12. - С. 29-32.

37. Грановская Г.Л., Мазо А.А., Мелешко В.П. Получение особо чистой воды из воды, содержащей значительные количества органических веществ // Проблемы получения особо чистой воды. - Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1971. - С.38-45.

38. Славинская Г.В. Обессоливание воды для производства радиоэлектронной аппаратуры // Тез. докл. X Всерос. совещания “Совершенствование технологии гальванических покрытий”. - Киров. - 1997. - С. 15 - 16.

39. Abrams I.M. Recent studies on the removal of organics from water // Proc. Int. Water Conf., Pittsburg, Pa, 1985. - Pittsburg, Pa, s.n. - P. 155-157.

40. Краткий справочник физико-химических величин / Под. ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. - 232 с.

41. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. - Л.: Химия, 1973. - 304 с.

42. Remediation of contaminants with biological activated carbon systems // 20th Annu. RREL Res. Symp., Cincinnati, Ohio, March 15-17, 1994: Abstr. Proc. - Cincinnati (Ohio), 1994.

43. Белоконова А.Ф. Исследование сорбционной способности активированного полуккокса по органическим веществам и железу // Энергетик. - № 8. - С. 32-34.

44. Ligaya S. Hartjen, William M. Cain. Progress in the removal of organics present in utility water system // Proc. 46 th Int Water Conf., Pittsburgh, Pa, Nov. 4-7, 1985. - Pittsburgh, Pa, s.a. - P. 217-226.

44. Plechanov N., Josefsson B. Anvestigations of humic substances in natural waters//Aquat. And Terr. Humic Mater. Symp., Chapel Hill. - N.C. 4-5 Nov. 1981. - Ann. Arbor, Mich., 1983. - P. 387-405.

45. Пат. 448885. Канада. МКИ С 02F 1/42. Houser Stan. Water purification system.

46. Пат. 4561976 США. МКИ В 01D 21/06. Heiser S.

47. Беднова А.И., Земскова В.А. Сорбционная очистка водопроводной воды // Перспективные методы очистки природных и промышленных вод. - Куйбышев. - 1982. - С. 73-76.
48. Weber Walter. Fluid-carbon columns for sorption of persistents organic pollutants // *Advantes Water Pollut. Res.* Vol.I.Washington, D.C., *Water Pollut. Comtrol Federat.* - 1967. - P. 253-276.
49. Ситникова Л.Л., Певницкая М.В. Влияние внешней поляризации на процессы адсорбции - десорбции гуматов на активированном угле // *Химия и технология воды.* - 1987. - Т. 9, № 6. - С. 507 -510.
50. Вайсман Я.И., Барихин С.Я., Глушанков С.Л. Эффективность применения активированного угля для очистки питьевой воды // *Гигиена и санитария.* - 1972. - № 7. - С. 106 -108.
51. Когановский А.М., Продан Л.Н. Влияние осаждения оксида железа в порах активного угля на адсорбцию фенола и красителя прямого алого // *Химия и технология воды.* - 1988. - Т. 10, № 3. - С. 229-234.
52. Pejsey Tenju, Kojceva Genca. Zur Nutzung von Aktivkohle zur Trinkwasseraufbereitung in der VB Bulgarien // *Wasserwirt.-Wassertechn.* - 1988. - Vol. 38, N 2. - P. 33-34.
53. Wood Paul R., DeMarco Jack. Treatment of ground water with granular activated carbon // *J. Environ. Pathol., Toxicol. and Oncol.* - 1987. - Vol. 7, № 8. - P. 241-257.
54. Sheldon D. Strauss. Improving performance of make-up-treatment equipment // *Power.* - 1990. - 134, № 7. - P. 15-16.
55. Haberer D.K. Ziele der Wasseraufbereitung und deren Verwirklichung im Wandel der Zeit // *D.V.G.B: Schriftenr. Wasser.* - 1987. - № 206. - S. 1-11.
56. Steven A.A., Seeger D.R. Removal of higher molekular weight organic compounds by granular activated carbon adsorption unit process // *J. Environ. Pathol., Toxicol. and Oncol.* - 1987. - Vol. 7, № 7-8. - P. 363-372.
57. Meghea Aurelia. Adsorptia impurificatorilor organici din apele de alimentare // *Hidrotehnica.* - 1987. - Vol. 32, № 12. - P. 462-464.
58. Когановский А.М., Левченко Т.М., Гора Л.Н., Савчина Л.А. Адсорбционная очистка речной воды от органических веществ активными углями различной пористой структуры // *Химия и технология воды.* - 1992. - 14, № 4. - С. 275-280.
59. El-Rehaili Abdullah M., Weber W.J. The effects of humic acid speciation on adsorption and trihalomethane formation potential // *Annu. Conf., Denver, Colo, June 22-26, 1986: Proc.* - Denver, 1986. - P. 1467-1495.
60. Грановская Г.Л., Мазо А.А., Славинская Г.В. Получение особо чистой воды из воды, содержащей значительные количества органических веществ // *Проблемы получения особо чистой воды.* - Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1971. - С. 38-45.
61. Шемякина О.Н. Применение окислительных и сорбционных методов очистки природных вод от органических веществ в процессе обессоливания // *Труды ВНИИ ВОДГЕО.* - 1971. - Вып. 29. - С. 11-13.
62. Göhmann P. *Wasserwirt.- Wassertechn.* - 1982. - Vol. 32, № 7. - P. 226.
63. Kunin Robert. Coming to grips with organics in boiler feedwater // *Power.*-1983. - Vol. 127, № 3. - P. 66-67.
64. Славинская Г.В., Зяблов А.Н. Проблемы очистки воды для пищевой промышленности // *Рефер. докладов и сообщений XVI Менделеев. съезда по общей и прикладной химии.* - С. Петербург, 25-29 мая 1998. - Москва. - 1998. - С. 235.
65. Накорчевская В.Ф., Зайцева В.М. Адсорбционное извлечение органических веществ из воды перед ее ионообменным обессоливанием // *Деп. в УКРНИИТИ 16.01.89.* № 312 Ук89. - Киевский инженерно-строит. ин-т. - 15 с.

66. Прохоров Ф.Г., Прохорова А.М. Опыт применения анионитов на обессоливающих установках электростанций // Теплоэнергетика. - 1963. - № 3. - С. 7.

67. Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics // J. Amer. Water Works Assoc. - 1983. - Vol. 7, № 12. - P. 612-618.

68. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел // Под ред. Г.Г. Парфита и К. Рочерстера. - М.: Мир, 1986. - 488 с.

69. Ситникова Л.Л., Певницкая М.В. Влияние внешней поляризации на адсорбцию – десорбцию гумата натрия и фульвокислот на нетканом углеродном материале // Химия и технология воды. - 1987. - № 6. - С. 706-710.

70. Ялова А.Я., Егурнов Е.П., Лушников А.Н. Экспериментальная проверка фильтрующих материалов при подготовке воды для электродиализных установок // Энергетик. - 1982. - № 11. - С. 26-28.

71. Бахарев В.Л., Болтов К.Г., Кашинцев В.К. Применение гранулированного активного угля на Тюменском водопроводе // Водоснабжение и санитарная техника. - 1977. - № 9. - С. 5-7.

72. Stevens A.A. Removal of higher molecular weight organic compounds by the granular activated carbon adsorption unit process // J. Environ. Pathol., Toxicol. and Oncol. - 1987. - Vol. 7, № 7-8. - P. 363 - 372.

73. Куренкова О.В. Сорбционное извлечение анионного ПАВ дибутилнафталинсульфоната натрия из подземных и сточных вод. - Автореф. канд. хим. наук. - Москва, 2012. - 18 с.

74. Short C.S. Removal of organic compounds // Develop. Water Treat. 2. London. - 1980. - P. 25-27.

75. Medhea Aurelia. Adsorptia impurificatorilor organici din apele de alimentare // Hidrotehnică, (RSR). - 1987. - Vol. 32, № 12. - P. 462 - 464.

76. Mallerralle J., Bruchet A. Enlevement de substances de type humique des eaux souterraines // Water Supply. - 1985. - Vol. 3, № 1. - P. 67 -73.

Славинская Галина Владимировна - д.х.н., профессор кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: slavgv@yandex.ru

Куренкова Ольга Валерьевна - к.х.н., ст. препод. кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: kovov84@mail.ru

УДК 543.272.4

А.В. Абрамов, Ю.И. Дикарев, Е.А. Панкратова, И.С. Суровцев

РЕАКТИВНОЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ ТРАВЛЕНИЕ Si В ГАЗАХ CF₄ И SF₆

Представлены результаты исследований элементного состава поверхности кремния при проведении его реактивного ионно-плазменного травления во фторсодержащих газах. Установлено, что в процессе РИПТ обрабатываемые пластины загрязняются как элементами, входящими в состав газовых смесей (C, S, F, N, O), так и элементами, содержащимися в составе электродов (Fe, Cr, Ni). Показано, что механизм травления Si в CF₄ и SF₆ имеет существенные различия, связанные с хемосорбцией радикалов этих молекул на поверхности кремния. Рассмотрена роль адсорбции на обрабатываемом материале летучих продуктов травления в возникновении т.н. «эффекта загрузки».

Ключевые слова: реактивное ионно-плазменное травление, химически активные частицы, диссоциативная хемосорбция, кинетика.

A.V. Abramov, Y.I. Dikarev, E.A. Pankratova, I.S. Surovtsev

REACTIVE ION-AND-PLASMA ETCHING OF Si IN GASES CF₄ AND SF₆

Results of investigation of element structure of a silicon surface are presented when carrying out its reactive ion-plasma etching in FLUORINE containing gases. It has been established that in the course of RIPT processed plates have become polluted both by the elements entering in gas mixtures (C, S, F, N, O) and by the elements involved in structure of electrodes (Fe, Cr, Ni). It has been shown that the mechanism of etching of Si in CF₄ and SF₆ has the essential distinctions connected with a hemisorbtion of radicals molecules on the silicon surface. The adsorption role on the processed material of etching volatile products in the occurrence of so-called "effect of loading" has been considered.

Keywords: Reactive ion-plasma etching, chemically active particles, dissociative hemisorbtion, kinetics

Введение. Травление Si в разрядах газов CF₄ и SF₆ является наиболее изученным процессом плазмохимического и реактивного ионно-плазменного (РИПТ) травления. Однако до настоящего времени остаются актуальными некоторые вопросы, касающиеся например влияния различных факторов на концентрацию химически активных частиц (ХАЧ) в плазме, роли разного рода частиц на скорость РИПТ. Целью настоящей работы было изучение особенностей травления Si в ВЧ разрядах газов CF₄ и SF₆ с использованием данных эмиссионной спектроскопии, электронной Оже - спектроскопии (ЭОС) и ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (УМРС).

Оборудование и методика эксперимента. Эксперименты по изучению РИПТ проводились в реакционно-разрядной камере (РПК) ВЧ диодного типа. Корпус РПК представлял собой кварцевую трубу с внутренним диаметром 120 мм и высотой 250 мм. Электроды были из нержавеющей стали марки X18H10T. На верхний электрод для возбуждения разряда подавалось ВЧ напряжение (U_{вч}) частотой 13,56 МГц. В качестве травящих газов применялись гексафторид серы SF₆ и тетрафторид углерода CF₄. Объектами травления служили пластины монокристаллического кремния КДБ-12 (100) и КЭФ-3,5 (100) разной площади с маскирующим рисунком из Al и без него.

Глубина травления канавок в Si измерялась с помощью интерферометра МИИ-4 или электронного растрового микроскопа РЭМ-200. Скорость травления образцов без маски определялась, как отношение изменения их веса к времени обработки. Взвешивание образцов проводилось с помощью аналитических весов ВЛАО-200г-1 с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г.

Контроль концентрации атомов F (n_F) в плазме проводился с помощью актинометрической спектроскопии [1]. В работе использовался спектральный вычислительный комплекс КСВУ-23М с фотоумножителем ФЭУ-100. Актинметрической добавкой к фторсодержащим газам служил Ag, содержание которого в объеме смеси составляло $3 \pm 0,05$ %. Контролировались интенсивности линий (J) F (703,7 нм) и Ag (750,3 нм), отношение коэффициентов возбуждения которых электронным ударом составляет $\sim 0,8$ [2].

Определение спектра примесей на поверхности Si осуществлялось с помощью Оже-электронной спектроскопии с помощью спектрометра "Auger chart 107400" фирмы "Physical electronics industries". Химический состав соединений на поверхности Si изучали методом УМРС с помощью спектрометра-монокроматора РСМ-500.

Результаты исследований и их обсуждение. Скорость РИПТ в общем случае зависит от концентрации ХАЧ и ионов в плазме, а также от состояния обрабатываемой поверхности. Концентрация ХАЧ, в свою очередь, зависит главным образом от давления (P), расхода газа (Q) и поглощаемой разрядом мощности. Кроме того, как показали проведенные исследования, к этим параметрам следует отнести время горения разряда. Это обусловлено существованием периода установления стационарного состава плазмы, длительность которого составляет порядка одной минуты [3]. Существование достаточно длительного периода установления стационарной величины n_F в разряде необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных результатов травления Si и других материалов в плазме фторсодержащих газов, а также при изучении зависимостей n_F от технологических параметров горения разряда. В настоящей работе во избежание влияния указанного обстоятельства на результаты измерений n_F они проводились на пятой минуте горения разряда.

В таблице приведены скорости травления кремния, полученные при одновременной обработке трех пластин $\varnothing 50$ мм. При этом по одной пластине размещались на каждом из электродов. Третья пластина находилась под плавающим потенциалом ($U_{ПП}$). Она размещалась на кварцевом диске $\varnothing 50$ мм, закрепленном на высоте 25 мм от заземленного электрода на опоре из кварцевого стекла $\varnothing 4$ мм. Рабочая поверхность пластины была обращена к ВЧ электроду. Из приведенных в таблице данных видно, что увеличение напряжения от 1,4 до 1,8 кВ почти не оказывает влияние на скорость травления Si (V_T) в плазме SF₆, что можно объяснить слабой зависимостью n_F от $U_{ВЧ}$ (см. рис. 1). Отметим близость значений V_T , полученных на разных электродах при одном значении $U_{ВЧ}$ в плазме SF₆, хотя постоянные смещения напряжений на них существенно различаются. Об этом свидетельствует соотношение скоростей физического распыления размещенных на электродах пластин Si при проведении травления в плазме Ag. В то же время образцы, находившиеся под плавающим потенциалом в плазме Ag, не распылялись при всех указанных в таблице режимах травления. Напротив, на них шло осаждение пленки образующихся в плазме труднолетучих химических соединений и распыляемых с электродов частиц, причем тем интенсивнее, чем выше ВЧ напряжение. Тем не менее, пластины, находившиеся под плавающим потенциалом, травились в плазме SF₆ со скоростями, близкими к наблюдавшимся на электродах.

Скорость травления кремния марки КЭФ 3,5 (10^{-6} кг·м⁻²·с⁻¹)

U _{ВЧ} , кВ	Заземленный электрод		Плазма		ВЧ электрод	
	Ag	SF ₆	Ag		Ag	SF ₆
1,4	0,04	2,00	- 0,02	1,4	0,04	2,00
1,6	0,18	1,70	- 0,08	1,6	0,18	1,70
1,8	0,21	2,20	- 0,45	1,8	0,21	2,20

Примечание: P = 6,65·10⁻² Па, Г = 2·10⁻³ м³·Па·с⁻¹. Отрицательные значения V_Т соответствуют осаждению пленки на кремнии.

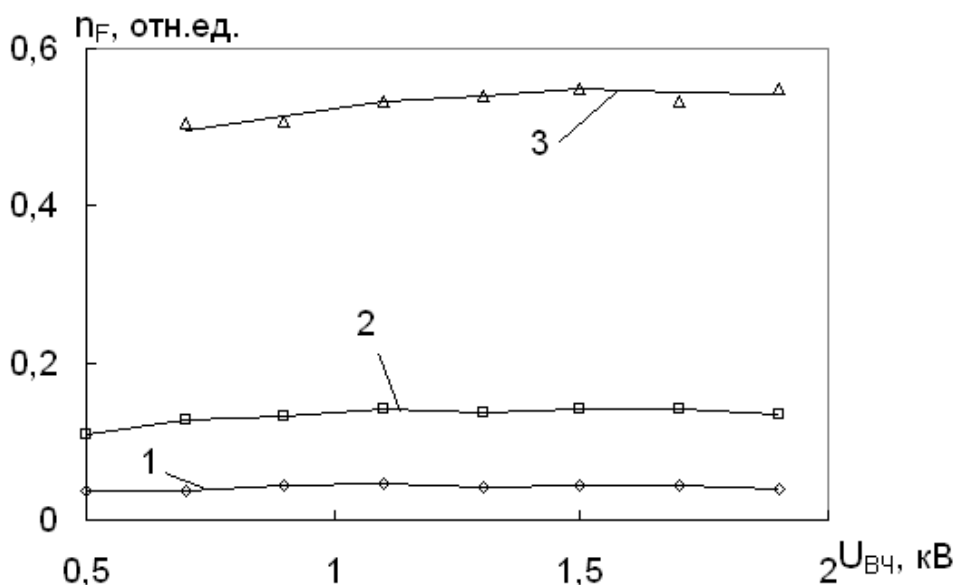


Рис. 1. Зависимость концентрации атомарного фтора в плазме от ВЧ - напряжения. Газ- SF₆, Г = 3,1·10⁻³ м³· Па·с⁻¹, P = 0,13 (1); 0,40 (2); 1,33 Па (3)

Установлено, что в использованных в настоящей работе режимах горения разряда в SF₆, величина U_{ип} составляла ~ 10 % от U_{ВЧ}, а постоянное смещение напряжения у заземленного электрода, измеренное по предложенной в [4] методике, ~ 30 % от U_{ВЧ}. Примерное равенство скоростей физического распыления кремния в плазме Ag на заземленном и ВЧ электродах при ВЧ напряжениях равных соответственно 1,8 кВ и 1,4 кВ позволяет предположить, что постоянное смещение напряжения у ВЧ электрода примерно на треть выше, чем у заземленного. Из приведенных результатов следует, что увеличение плотности потока и средней энергии ионов с ростом U_{ВЧ}, слабо влияет на скорость травления кремния в SF₆. Вероятно, активирующее действие ионной бомбардировки испытывает насыщение, как по их энергии, так и по плотности потока.

На рис. 2 приведены зависимости скорости РИПТ Si и n_F от давления при разной площади образцов (S_{Si}) в плазме CF₄. Видно, что величины n_F и V_Т имеют линейные зависимости от P при всех значениях S_{Si}. Причем зависимость V_Т от P снижается по мере роста площади Si. Аналогичного характера зависимости наблюдаются и в плазме SF₆, что должно быть связано с изменением состояния обрабатываемой поверхности. Методом Оже - электронной спектроскопии установлено, что в процессе РИПТ обрабатываемые пластины загрязняются как элементами, входящими в состав газовых смесей (C, S, F, N, O), так и элементами, содержащимися в составе электродов (Fe, Cr, Ni) и уплотняющих прокладок

(Ti). После РИПТ Si в плазме CF₄ заметно уменьшалась (по сравнению с Оже-спектрами контрольных образцов) интенсивность пиков Si (92 эВ) и резко повышалась интенсивность пика углерода (270 эВ). Это свидетельствует о значительном покрытии поверхности Si углеродом и углеродсодержащими соединениями, что сопровождалось ростом интенсивности Оже пика 650 эВ. Увеличение U_{ВЧ} до 2 кВ не давало снижения концентрации углерода за счет его физического распыления. По данным [5] углерод распыляется, если энергия бомбардирующих ион-радикалов CF₃⁺ превышает 1000 эВ. Если же эта энергия < 500 эВ, что имело место при использованных нами режимах травления, то на поверхности Si происходит накопление углерода. Накопление углеродсодержащих продуктов происходило и с ростом времени обработки образцов.

При замене CF₄ на SF₆ интенсивность Оже пика углерода понижалась в 4-5 раз, но оставалась достаточно высокой, что, вероятно, связано с наличием паров вакуумных масел в разряде. Интенсивность этого пика мало изменялась при изменении режимов обработки и превышала интенсивность Оже пика серы (150 эВ) в несколько раз. Установлено, что при травлении Si в SF₆ на нем не происходит значительного накопления серы. Это может быть обусловлено ионной очисткой поверхности, а также относительно низкой температурой кипения серы при нормальном давлении (444 °С). При этом на стенках РПК, температура которых обычно составляла 40-60 °С, наблюдалось высаживание пленки, основным компонентом которой являлась сера.

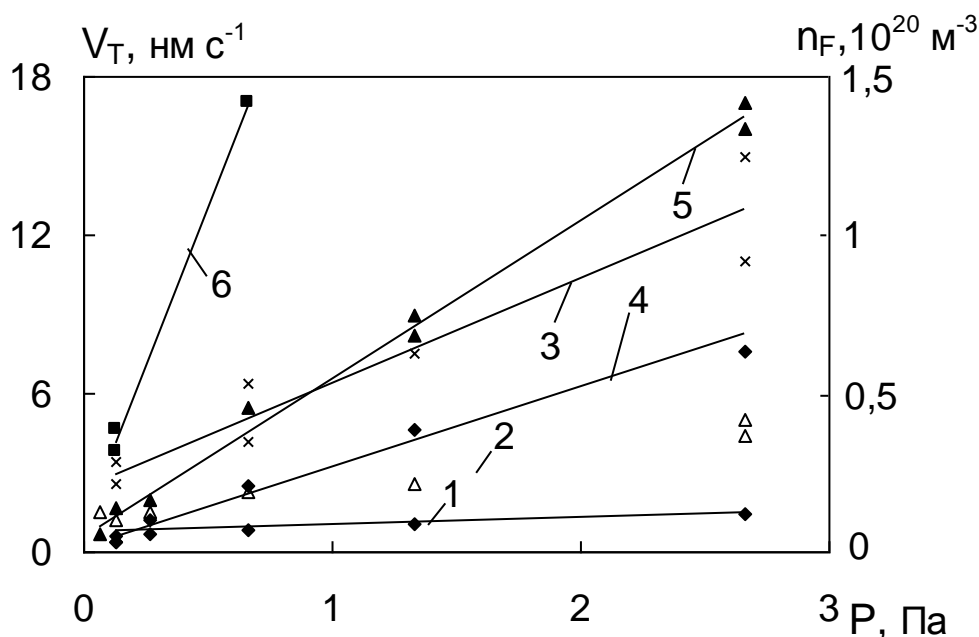


Рис. 2. Зависимость скорости травления кремния и концентрации атомарного фтора от давления. Здесь: n_F (4-6), V_T (1-3). Газ CF₄, Γ = 2·10⁻³ м³·Па·с⁻¹, U_{ВЧ} = 1,0 кВ, S_{Si} = 5,35·10⁻³ (1, 2); 1,25·10⁻³ (3,4); 4·10⁻⁶ м² (5, 6).

В Оже – спектрах обработанных в плазме SF₆ и CF₄ поверхностей Si имелись пики (510 эВ), соответствующие диоксиду кремния. Видимо, в процессе травления Si происходило его окисление остаточным кислородом. Образование диоксида кремния в процессе РИПТ Si подтверждено и методом УМРС. Например, при обработке в плазме SF₆ (U_{ВЧ} = 1,0 кВ, P = 6,7·10⁻² Па, t = 600 с) исходного кремния, содержащего 2-3 % SiO₂ на поверхности (естественный оксид), получено увеличение его содержания до 10-15 %. Кроме того, на обработанной поверхности Si при этом обнаружены SiC (~ 1,2 %) и TiSi₂ (4,4 %). Оказалось, что появление TiSi₂ на поверхности Si связано с применением уплотняющих прокладок, в состав которых входил TiO₂. Их замена позволила устранить загрязнение Si силицидом

титана. При травлении в камере Оже-спектрометра слоя Si толщиной ~ 10 нм из спектра исчезали Оже пики С, О, S и металлов, а пик Si значительно увеличивался.

Все указанные выше изменения элементного и химического состава обработанных в плазме поверхностей Si безусловно оказывают влияние на взаимодействие с ними свободных атомов F, и их необходимо учитывать при изучении кинетики процесса травления. С ростом S_{Si} одновременно с уменьшением n_F должна увеличиваться концентрация ненасыщенных молекул плазмообразующих газов вследствие понижения вероятности их рекомбинации. Однако то обстоятельство, что уменьшение зависимости V_T от P и n_F с ростом площади травления наблюдается в столь различных газах, как SF₆ и CF₄, позволяет связать его прежде всего с увеличением концентрации частиц продуктов травления в плазме (n_T). При травлении Si во фторсодержащей плазме это будут частицы типа SiF_x, где x принимает значения от 0 до 4. Адсорбция этих частиц на активных поверхностных центрах (АПЦ) Si может снижать влияние роста n_F на скорость травления.

Действие адсорбции летучих продуктов травления на обрабатываемой поверхности на скорость и анизотропию РИПТ Si, а также ее роль в возникновении «эффекта загрузки» рассмотрены в [6]. Подтверждением сделанных в [6] выводов является работа [7], где для повышения анизотропии травления W предложено использовать смесь SF₆ с газом WF₆, являющимся основным продуктом травления данного металла во фторсодержащих газах.

Если время жизни частиц в РПК много больше среднего времени смены в ней газа (t_c), а коэффициент, характеризующий вероятность их возврата в РПК после откачки ($K_{от}$), равен нулю, то среднее количество столкновений каждой из частиц за время t_c с поверхностью обрабатываемого материала выражается отношением S_{Si}/S_0 , а со стенками РПК - S_K/S_0 , где S_0 и S_K - площадь сечения откачки газа и поверхности РПК.

Для разных установок и площадей травления значения этих отношений лежат в пределах от нескольких единиц до тысяч. Однако возможность возврата в РПК ранее откаченных частиц всегда существует, и поэтому реальные количества указанных столкновений могут быть существенно больше. Так, для частиц продуктов травления $K_{от} = V_a S_{Si} / j_T S_0$, где j_T - плотность потока продуктов травления, идущих из объема РПК на сечение откачки газа, а V_a - скорость травления Si, выраженная в ат/м²с. Поскольку $j_T = n_T u_T / 4$, где u_T - тепловая скорость частиц, а $n_T = V_a S_{Si} t_c / V_K$, то с учетом того, что $t_c = PV_K T_0 / \Gamma T P_0$ [8], V_K - объем РПК, T- температура газа в РПК, а Γ - расход газа в объемных единицах при нормальных давлении и температуре P_0 и T_0 , $K_{от} = 4P_0 T \Gamma / S_0 T_0 P u_T$. Как видно из этой формулы, что при $S_0 = const$ величина $K_{от}$ зависит главным образом от соотношения давления и расхода газа. Например, для режима травления кремния, в котором были получены представленные на рис. 3 зависимости, коэффициент $K_{от}=0,05$.

При этом среднее количество столкновений, которое могла испытать частица за время t_c при $S_0=0,0004$, $S_{Si}=0,004$, $S_K=0,1$ м² с обрабатываемым материалом и стенками РПК, равно соответственно 200 и 5000. Очевидно, что при таком количестве столкновений частиц с рассматриваемыми поверхностями, высока вероятность их адсорбции даже при маленьких коэффициентах прилипания. Значения n_F и n_T могут меняться локально у поверхности травления или во всем объеме РПК. При давлениях меньших 1 Па локальным изменением концентраций частиц можно пренебречь. Поэтому при проведении расчетов полагалось, что величины n_T и n_a имеют одни и те же значения по всему объему РПК.

Рассмотрим представленные на рис. 3 зависимости. При вычислении j_F и j_T предполагалось максвелловское распределение частиц по скоростям и равенство их температур.

Соотношение покидающих поверхность потоков различных фторидов кремния в данной работе не определялось, однако согласно [9] $j_{SiF_4} / j_{SiF_2} / j_{SiF} = 0,8 / 0,1 / 0,1$. Учитывая это соотношение и то, что степень диссоциации фторидов кремния в данном режиме горения разряда не превышает нескольких процентов, при вычислении скорости движения частиц

SiF_x и величины j_T использовалась масса частицы SiF_4 , а их температура принималась равной 400К.

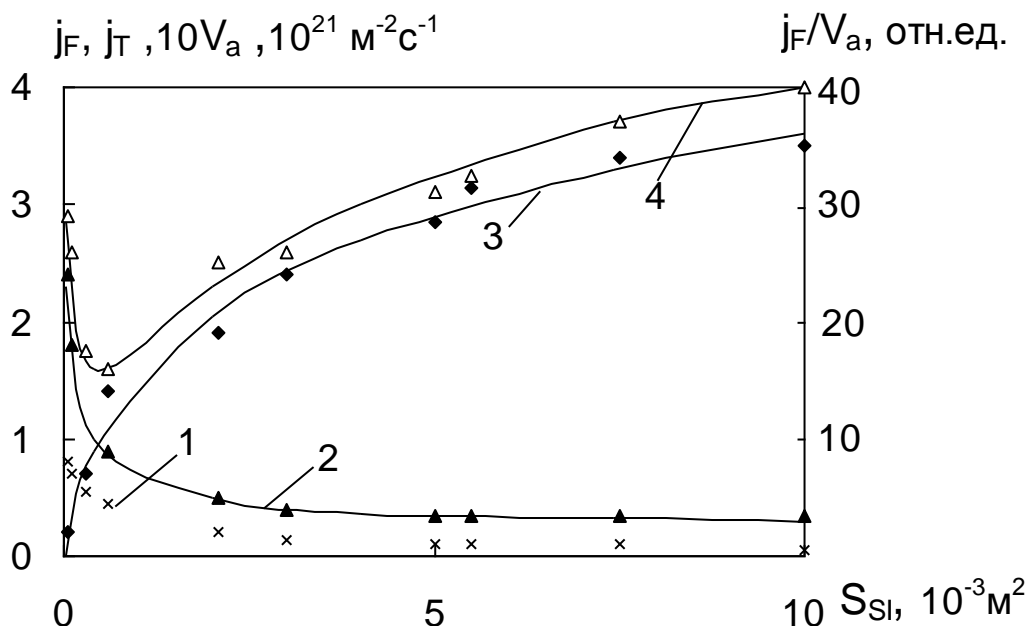


Рис. 3. Влияние площади Si на скорость травления, плотности идущих из плазмы потоков частиц. Газ - SF_6 , $P = 2,66 \text{ Па}$, $\Gamma = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$, $U_{\text{ВЧ}} = 1 \text{ кВ}$. Здесь: V_a - 1, j_F - 2, j_T - 3, j_F/V_a - 4.

Анализ зависимостей на рис. 3 показывает, что с ростом S_{Si} отношение плотности потока атомов F и скорости травления меняется немонотонно. Так, в области маленьких значений S_{Si} величина V_a снижается значительно медленнее j_F . В тоже время, как было отмечено выше, процесс травления Si в плазме SF_6 идет по первому кинетическому порядку относительно концентрации атомов фтора. Поэтому, наблюдаемое слабое изменение величины V_a с ростом S_{Si} и уменьшением концентрации атомарного фтора в плазме, можно предположительно объяснить увеличением в ней концентрации других ХАЧ. В данном случае это могут быть радикалы типа SF_y . Слабая зависимость скорости травления Si от концентрации атомарного фтора свидетельствует о значительном вкладе частиц SF_y в этот процесс.

В области больших значений S_{Si} скорость травления, напротив, спадает быстрее j_F . Это можно объяснить влиянием адсорбции летучих продуктов травления на обрабатываемой поверхности, концентрация которых в РК возрастает настолько, что приближается к исходной концентрации молекул плазмообразующего газа до включения разряда. Хемосорбируясь на АПЦ кремния, его ненасыщенные фториды уменьшают скорость целевого процесса. Для их удаления с поверхности необходимо определенное время и дополнительный расход ХАЧ. Чем выше степень заполнения АПЦ материала такими частицами, тем ниже скорость травления. Поскольку вероятность взаимодействия атомов фтора с кремнием не зависит от степени его фторирования [9], то можно считать, что адсорбция частиц SiF_x также не влияет на эту вероятность, а сами они являются АПЦ для атомов F и радикалов SF_y .

Рис. 4 иллюстрирует влияние концентрации атомарного фтора на скорости РИПТ Si в плазме CF_4 и SF_6 .

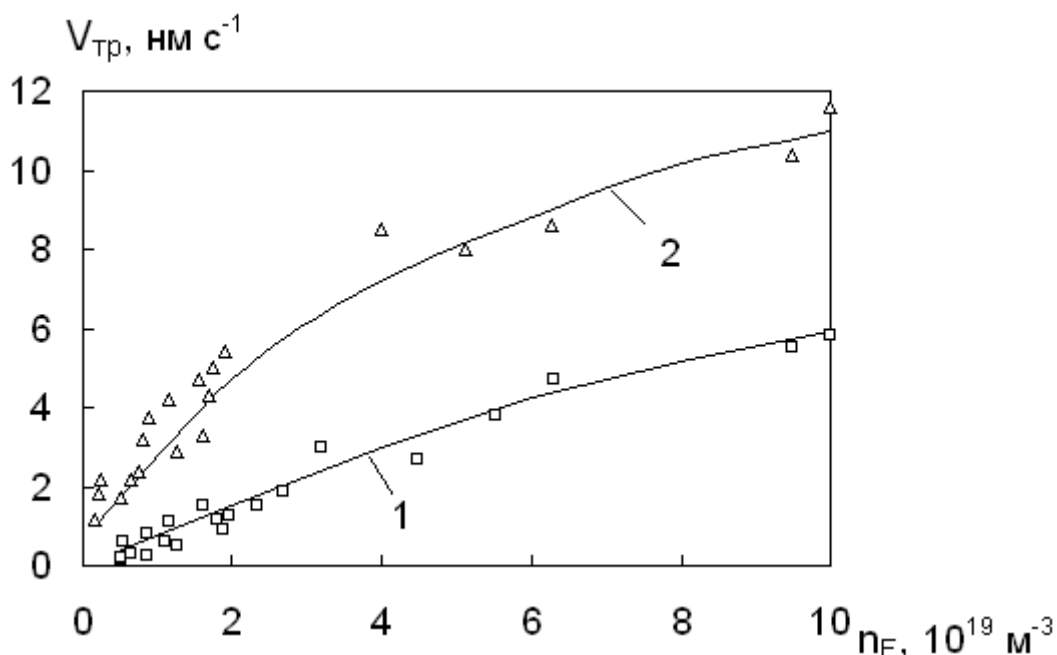


Рис. 4. Зависимость скорости травления кремния от концентрации атомарного фтора в разряде.
 $U_{\text{Вч}} = 1 \text{ кВ}$, $\Gamma = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$, газ- CF_4 (1); SF_6 (2).

В этих экспериментах n_F менялось путем изменения давления газа, учитывая прямую пропорциональность n_F и P . Значения давлений для газа CF_4 , соответствующие одинаковым с газом SF_6 концентрациям фтора, были примерно в 2,5 выше. Из рисунка видно, что для $n_F < 2 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ скорость травления Si при одинаковых значениях n_F в плазме SF_6 в 2-3 раза больше, чем в CF_4 . Линейность начальных участков обеих кривых подтверждает тот факт, что процесс травления кремния при низких давлениях газа имеет первый кинетический порядок по n_F [10].

Вероятно, степень заполнения АПЦ (Θ) на Si радикалами молекул плазмообразующих газов, много меньше единицы. В этом случае наблюдаемое различие скоростей травления Si в плазме газов CF_4 и SF_6 , видимо, связано с диссоциативной адсорбцией радикалов SF_x на кремнии. Вероятность этого процесса высокая, поскольку энергия связи Si-F значительно больше, чем S-F (590 и 360 кДж·моль⁻¹ соответственно). Кроме того, он стимулируется ионной и электронной бомбардировкой поверхности Si. Энергия химических связей в молекуле CF_4 составляет 540 Дж/моль, поэтому радикалы этой молекулы имеют меньшую вероятность диссоциативно адсорбироваться на поверхности Si. Подтверждением сказанного могут служить данные работы [10], в которой методом рентгеновской спектроскопии установлено, что при травлении в плазме CF_4 атомы фтора на поверхности Si связаны в основном с углеродом, в то время как при использовании плазмы SF_6 - с атомами Si.

С ростом давления, судя по ходу кривых 1 и 2 при значениях $n_F > 2 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, АПЦ кремния заполняются в соответствующих газах углерод- или серосодержащими частицами. Это приводит к уменьшению вероятности, прежде всего, диссоциативной адсорбции этих частиц, для протекания которой требуется взаимодействие адсорбированной частицы одновременно с двумя свободными АПЦ. Вероятность такой адсорбции пропорциональна $(1-\Theta)^2$, где Θ - степень заполнения АПЦ материала адсорбированными частицами [11]. Отмеченные изменения состояния поверхности приводят к изменению отношения скоростей травления кремния в рассматриваемых газах при одинаковых значениях n_F .

Выводы. Установлено, что процесс травления Si во фторсодержащей плазме протекает без ионной бомбардировки неустойчиво, а для его эффективного ускорения достаточно бомбардировки ионами с энергией ~100 - 150 эВ. При $U_{ВЧ} < 1,4$ кВ вкладом чисто физического распыления Si в этот процесс можно пренебречь, что дает возможность успешного применения масок при проведении РИПТ.

Причиной возникновения «эффекта загрузки», т.е. уменьшения скорости РИПТ с ростом площади обрабатываемого материала, может являться не только уменьшение концентрации ХАЧ в разряде, но увеличение в нем концентрации частиц продуктов травления. Ненасыщенные частицы продуктов травления могут адсорбироваться на АПЦ материала и тормозить целевой процесс.

Анализ зависимостей скорости РИПТ Si от n_F и от S_{Si} позволяет предположить, что в плазме SF_6 доминирующий вклад в процесс РИПТ Si, даже при отсутствии «эффекта загрузки», вносят диссоциативно адсорбируемые на нем радикалы SF_y , а в плазме CF_4 – атомарный фтор. С ростом площади поверхности Si относительный вклад ненасыщенных молекул в процесс РИПТ должен возрастать по мере увеличения отношения их концентрации к n_F .

Установлено, что в процессе РИПТ обрабатываемые пластины Si загрязняются элементами, входящими в состав газовых смесей, а также содержащимися в составе электродов и уплотняющих прокладок. Влияние их на скорость целевого процесса незначительно, однако концентрацию этих элементов необходимо максимально понижать для улучшения электрофизических характеристик формируемых на пластинах Si приборов.

Список литературы

1. Виноградов Г.К., Словецкий Д.И., Федосеева Т.В. Спектроскопическое исследование кинетики образования атомов фтора в тлеющем разряде в тетрафторметане // Теплофизика высоких температур. - 1984. - Т. 22, № 2. - С. 225-232.
2. Васильев Г.В., Врублевский Э.М., Киреев В.Ю. Влияние параметров газового разряда на концентрацию атомов фтора и хлора в химически активной плазме // Химия высоких энергий. - 1991. - Т. 25, № 1. - С.81-84.
3. Абрамов А.В., Абрамова Е.А., Дикарев Ю.И., Суровцев И.С. Спектральные исследования нестационарного ВЧ разряда в тетрафториде углерода и гексафториде серы // Журн. прикладной спектроскопии. - 2004. - Т. 71. - № 5. - С.655-659.
4. Suzuki K., Okudaira S., Kanomata I. The roles of ions neutral active species in microwave plasma etching // Solid State Sci. and Technol. - 1979. - V. 126. - № 6. - P. 1024.
5. Виноградов Г.К., Зименок А.И., Словецкий Д.И., Тимошин А.Г. Экспериментальное исследование газоразрядной полимеризации перфторциклобутана на начальных этапах в ВЧ - разряде // Химия высоких температур. - 1994. - Т. 28, № 6. - С. 520-525.
6. Абрамов А.В., Абрамова Е.А., Суровцев И.С. Закономерности установления стационарного компонентного состава плазмы газов SF_6 и CF_4 в системе реактивного ионно-плазменного травления // Математическое моделирование ИТС. - Воронеж, ВТА. - 2000. - Вып. 4. - С. 268-272.
7. Пат. 5143866 США, МКИ⁵Н01L 21/00/. Dry etching method for refractory metals, metal silicids and other refractory metal compounds. Автор: Matsutani Takeshi.
8. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. - М.: Энергоатомиздат, 1987. - 264 с.
9. Словецкий Д.И. Гетерогенные реакции в неравновесной галогенсодержащей плазме. Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. - М.: Энергоатомиздат, 1989. - Вып. 15. - С. 208-266.

10. Арутюнов В.С., Чайкин А.М. Гибель атомов фтора на поверхности различных материалов // Кинетика и катализ. - 1977. - Т. 18, № 2. - С. 316-325.

11. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. - М.: Наука, 1978. - 256 с.

Абрамов Александр Владимирович - к.т.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: abramovvgasu@yandex.ru. Тел. (4732)724487

Панкратова Елена Александровна - к.т.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: silvaavroga@mail.ru. Тел. (4732)474198

Дикарев Юрий Иванович - к.т.н., доцент кафедры физики полупроводником и микроэлектроники Воронежского государственного университета. Тел.(4732)780202.

Суровцев Игорь Степанович - д.т.н., заведующий кафедрой Инноватики и строительной физики Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (4732)588561.

УДК 539.21

**А.Н. Бобрышев, В.Т. Перцев, П.А. Зубарев, А.В. Лахно,
П.И. Кувшинов, В.А. Тяпкин**

ДИФфуЗИЯ В ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТАХ

Рассмотрен один из важнейших эксплуатационных показателей композитных материалов – проницаемость (диффузия) агрессивных сред. Проанализирована кинетика массопоглощения наполненных композитов с учетом топологической динамики

Ключевые слова: композит, диффузия, наполнитель, массопоглощение, фрактал, кластер

**A.N. Bobryshev, V.T. Pertsev, P.A. Zubarev, A.V. Lakhno,
P.I. Kuvshinov, V.A. Tyapkin**

DIFFUSION IN A DISPERSE- AND- FILLED COMPOSITES

One of the most important operational indicators of composite materials, namely: permeability (diffusion) of hostile environment- has been considered. The kinetics of a mass-absorption of the filled composites has been analyzed with due account of topological dynamics.

Keywords: composite, diffusion, filler, mass-absorption, fractal, cluster, filler

В настоящее время во всех отраслях постоянно наблюдается тенденция роста производства высококачественных материалов, комплектующих, деталей и узлов с применением прогрессивных полимерных материалов.

Следовательно, к полимерным композитам предъявляются высокие требования по прочности, долговечности, коррозионной стойкости и т.д. Одним из технологических способов повышения прочностных показателей композитов является наполнение дисперсными материалами различной природы. Наполнение, как метод модификации, широко известно, и применяется в технологии пластических масс для повышения и улучшения физико-технических показателей полимерной матрицы.

Одним из важнейших эксплуатационных показателей дисперсно-наполненных композитных материалов (КМ) является их проницаемость (диффузия) для различных агрессивных сред. Известно, что наполнение КМ дисперсными частицами снижает их проницаемость. В расчетах диффузии наполненный композит, как правило, моделируют, и представляют в действительности как матричную континуальную среду с равномерно распределенными в ее объеме частицами наполнителя. Такая модель существенно упрощает расчеты.

Когда некоторые участки фронта диффундирующей среды опережают его основную «линию», считают, что это связано с дефектностью структуры КМ. Однако наблюдаются случаи значительного опережения фронта, когда среда просачивается сравнительно быстро через отдельные участки композита. Такой характер просачивания чаще всего объясняется с позиции представлений о повышении локальных напряжений, растрескивании и последующем протекании среды по устью трещин. При этом первопричина растрескивания чаще всего остается неизвестной, и ее прогнозируют с помощью методов статистической теории прочности.

В действительности, частицы наполнителя распределены в КМ весьма неравномерно.

В объеме композита образуются как каркасная или решеточная структуры из частиц и пленочной фазы матрицы, так и отдельные изолированные кластерные образования частиц [1], а также отдельные частицы наполнителя (рис. 1). Если рассматривать плотность частиц наполнителя в произвольной плоскости сечения КМ, можно увидеть, что зоны, где плотность частиц велика, т.е. кластерные образования чередуются с зонами практически не занятыми наполнителем. Следовательно, наиболее эффективно диффузионное проникновение среды в КМ будет осуществляться по зонам, свободным от наполнителя. В таких зонах активизируются процессы набухания, что приводит к возникновению перенапряжений на границе с наполненными участками композита и, как следствие, интенсифицирует трещинообразование.

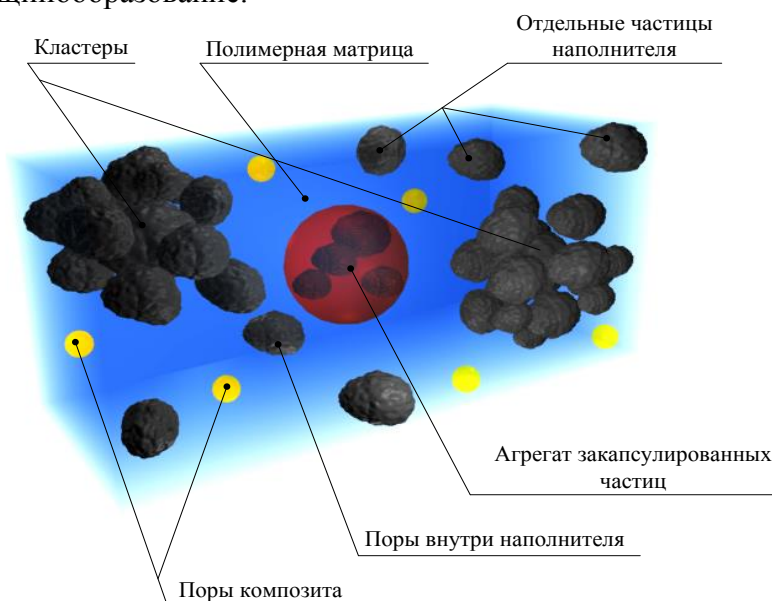


Рис. 1. Модель композита с пористым дисперсным наполнителем [2]

Рассмотрим случай неравномерного распределения наполнителя в процессе формирования КМ из жидкого матричного материала и жестких дисперсных частиц. Предположим, что в композитной смеси сформировался перколяционный кластер (объемное содержание наполнителя $\nu > 0,16$) в виде искаженного пространственного редкого каркаса из цепочек частиц наполнителя и межчастичных прослоек с пленочной структурой полимерной матрицы. Одновременно в объеме КМ образуются и изолированные кластеры из частиц и пленочной фазы матрицы. Причем перколяционный каркас, разрастаясь в процессе наполнения, захватывает изолированные кластеры, которые в результате становятся его фрагментами. В свою очередь, изолированные кластеры подобным образом захватывают отдельные частицы наполнителя, распределенные в объеме композита, увеличивая тем самым свои размеры. При таком рассмотрении неоднородность распределения наполнителя в КМ преимущественно определяется зонами с кластерными структурами и зонами с индивидуальными разрозненными частицами наполнителя.

Пусть количество отдельных частиц в объеме КМ равно N , а количество изолированных кластеров M . Плотность распределения отдельных частиц в КМ, очевидно, пропорциональна их количеству

$$\left(\frac{dN}{dV} \right)_{\text{днн}} = n_1 \cdot N, \quad (1)$$

где V – объем композита, n_1 – постоянная величина. Уменьшение плотности dN/dV , связанное с присоединением отдельных частиц кластерами, пропорционально событию их

аккреции, а, следовательно, произведению NM :

$$\left(\frac{dN}{dV}\right)_{\text{ннц}} = -n_2 NM, \quad (2)$$

где n_2 – постоянная величина.

Эффективное изменение плотности получим, суммируя (1) и (2):

$$\frac{dN}{dV} = N(n_1 - n_2 M). \quad (3)$$

Повышение плотности распределения кластеров в объеме композита также пропорционально произведению NM :

$$\left(\frac{d\check{E}}{dV}\right)_{\text{днн}} = n_2 \cdot NM, \quad (4)$$

Изолированные кластеры захватываются перколяционным каркасом и выбывают из рассмотрения, в количестве, пропорциональном их числу, что естественно вытекает из статистических соображений. Отсюда имеем

$$\left(\frac{d\check{E}}{dV}\right)_{\text{ннц}} = -m_1 M, \quad (5)$$

где m_1 – постоянная величина. Изменение плотности изолированных кластеров по объему КМ, в соответствии с (4) и (5) равно

$$\frac{d\check{E}}{dV} = \check{E} (n_2 N - m_1). \quad (6)$$

Полученный вид уравнений (3) и (6) раскрывает их полную аналогию с задачей Лотки-Вольтерра, описывающее экологическое сообщество «хищник-жертва» [2].

Определим стационарные значения $\langle N \rangle$ и $\langle M \rangle$ из условия $(dN/dV) = 0; (dM/dV) = 0$

$$\langle N \rangle = \frac{m_1}{n_2}; \langle M \rangle = \frac{n_1}{n_2}. \quad (7)$$

Методом Ляпунова проанализируем устойчивость стационарных значений $\langle N \rangle$ и $\langle M \rangle$. Обозначим возмущения от стационарных значений величинами α и β , так, что

$$\begin{aligned} N(V) &= \langle N \rangle + \alpha(V), \\ M(V) &= \langle M \rangle + \beta(V). \end{aligned} \quad (8)$$

Найдем из (8) значения плотности N и M :

$$\begin{aligned}\frac{dN}{dV} &= \frac{d\langle N \rangle}{dV} + \frac{d\alpha}{dV}, \\ \frac{dM}{dV} &= \frac{d\langle M \rangle}{dV} + \frac{d\beta}{dV}.\end{aligned}\tag{9}$$

Поскольку $\langle N \rangle = const$ и $\langle M \rangle = const$, $(d\langle N \rangle/dV) = 0$; $(d\langle M \rangle/dV) = 0$. Согласно этому имеем:

$$\frac{dN}{dV} = \frac{d\alpha}{dV}; \quad \frac{dM}{dV} = \frac{d\beta}{dV}.\tag{10}$$

Произведем замену переменных в (3) и (6), с учетом (8) и (10):

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha}{dV} &= \alpha n_1 - \alpha n_2 \langle M \rangle - \beta n_2 \langle N \rangle, \\ \frac{d\beta}{dV} &= \alpha n_2 \langle M \rangle + \beta n_2 \langle N \rangle - \beta m_1.\end{aligned}\tag{11}$$

Подставляя в (11) выражения (7), получим:

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha}{dV} &= -\beta m_1, \\ \frac{d\beta}{dV} &= \alpha n_1.\end{aligned}\tag{12}$$

Определим характеристическое уравнение системы дифференциальных уравнений (12) из матрицы:

$$\begin{vmatrix} x & m_1 \\ n_1 & -x \end{vmatrix} = 0.\tag{13}$$

Раскрывая матрицу, получим:

$$x^2 + n_1 m_1 = 0.\tag{14}$$

Корни уравнения (14) комплексные сопряженные:

$$x_{1,2} = \pm i(n_1 m_1)^{1/2}.\tag{15}$$

Таким образом, системе уравнений (11) соответствует общее решение:

$$\begin{aligned}\alpha &= A \exp(x_1 V) + B \exp(x_2 V), \\ \beta &= C \exp(x_1 V) + D \exp(x_2 V).\end{aligned}\tag{16}$$

Имея в виду выражения (8), можно сделать заключение, что $N(V)$ и $M(V)$ изменяются таким же образом, как α и β , соответственно. Развертка функций (16) по оси объема (V) композита показывает, что эти функции являются периодическими.

Из анализа распределения дисперсных частиц наполнителя следует, что концентрация их в объеме композита неоднородна и меняется по периодическому закону в любом произвольно выбранном направлении. По существу это определяет образование в объеме КМ ячеистой структуры.

Следовательно, в процессе диффузии передовые участки фронта среды будут проходить по зонам структуры КМ, свободным от кластерных образований. Чтобы исключить данный эффект избирательной диффузии, на практике увеличивают степень наполнения КМ, переходя к плотным решеточным упаковкам частиц и тем самым, снижая долю не наполненных зон. Если увеличить степень наполнения КМ не удастся, применяют методы перемешивания компонентов с повышенными скоростью и временем перемешивания, что позволяет снизить количество кластерных образований частиц и, тем самым, более равномерно распределить частицы по объему материала. Следует отметить, что полностью избавиться от кластерных образований практически невозможно, ввиду их более устойчивого термодинамического состояния [1].

Тем не менее, даже при наличии в структуре КМ зон, свободных от наполнителя, его проницаемость ниже не наполненной матрицы. Это определяется тем, что отдельные (равномерно и случайно распределенные в объеме КМ) частицы наполнителя, являясь преградой для среды, сдерживают ее распространение вглубь композита. Последнее утверждение справедливо, если наполнитель химически инертен по отношению к среде.

Рассмотрим кинетику массопоглощения КМ. Чаще всего в технических КМ реализуется ограниченное массопоглощение, при котором преимущественно осуществляется физическое взаимодействие среды с КМ. Ограниченное массопоглощение отличается временной стабилизацией и определенной глубиной проникания среды. Т.е. количество массы M продиффундировавшей в композит среды стабилизируется на некотором значении M_m . В дальнейшем, с течением времени, величина M_m остается неизменной.

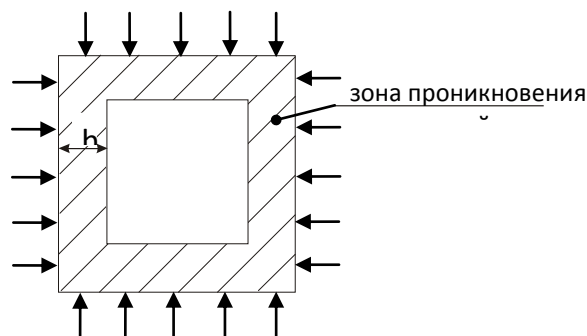


Рис. 2. Схема ограниченного массопоглощения композита

В процессе ограниченного массопоглощения в начальный период среда интенсивно проникает в композит через поверхностные трещины, поры и другие дефекты. Отметим, что при ограниченной диффузии среда проникает в КМ лишь на определенную глубину h дефектного слоя. Поэтому, если исходный объем образца равен V_0 , то объем КМ, занятый средой будет составлять V_h . В этой связи следует учитывать лишь рабочий объем, подвергающийся непосредственному воздействию среды. Ограниченное массопоглощение преимущественно определяется дефектностью поверхностных зон КМ. В противном случае становится необъяснимым сам эффект ограниченности диффузионного проникновения. Хотя, часто КМ конструируются таким образом, чтобы продукты взаимодействия компонентов композита и среды кальматировали структурные каналы и тем самым

останавливали диффузионный напор.

Исследования показали, что топология образования дефектов имеет выраженную фрактальность [3, 4], в той или иной мере связанную с неоднородностью структуры дисперсно-наполненных КМ. В этой связи наиболее подходящей моделью дефектного слоя КМ является фрактал (по типу ковра Серпинского) с аффинно-изменяющимся размером толщины разделяющих линий, отмечающих диффузионные каналы (трещины, сквозную пористость и т.п.). С уменьшением размера структурных ячеек l_i , снижается пропускная способность каналов. Таким образом, в процессе экспозиции КМ, последовательность заполнения каналов определяется их пропускной способностью – от больших, к меньшим.

Согласно концепции топологической динамики и представленной модели, ограниченное массопоглощение определяется динамическим уравнением:

$$dM/dt = k_m (M_m - M)l_i, \quad (17)$$

где k_m – константа скорости эффективной диффузии. Поясним условие $dM/dt \propto l_i$, заложенное в (17). В начальный период экспозиции, отличающийся повышенной скоростью массопоглощения, проникновение среды осуществляется по каналам с меньшим диффузионным сопротивлением, которым соответствует большой размер l_i ячеек. В дальнейшем скорость массопоглощения снижается, поскольку диффузия происходит по более мелким каналам с растущим сопротивлением. При этом размер l_i снижается. Тем не менее, в явном виде кинетически изменяется не размер l_i , а область дефектного слоя композита, связанная с этим размером:

$$l_i^{D_i} = c_m/t, \quad (18)$$

где c_m – постоянная, D_i – внутренняя структурная размерность, в общем виде являющаяся фрактальной размерностью. По существу $l_i^{D_i}$ определяет ячеистую область, соответствующую каналам разного размера. Выражая l_i из (19) и подставляя в (18), находим:

$$dM/dt = k_m \dot{n}_m^{1/D_i} (M_m - M)t^{-1/D_i}. \quad (19)$$

Решение уравнения (19) дает кинетическую зависимость с топологическим приближением:

$$M = M_m [1 - \exp(-k'_m t^{1-(1/D_i)})], \quad (20)$$

где $k'_m = k_m \dot{n}_m^{1/D_i}$. При $D_i \rightarrow \infty$ уравнение (19) переходит в тривиальную зависимость, соответствующую приближению среднего поля, когда фрактальная гетерогенность структуры КМ не учитывается. Данное обстоятельство можно расценивать как преемственность предлагаемого подхода.

Для линейной фрактальной модели (рис. 3) внутренняя размерность меняется в интервале $\infty > D_i > 1$, который затруднен в привычном восприятии. Поэтому целесообразно перейти к внешней фрактальной размерности D_e , по Хаусдорфу [4], определяемой из

выражения:

$$D_e = 3 - 2H \quad (21)$$

где $1 \geq H \geq 0$ – показатель Херста. Величина D_e (для рассматриваемого случая $3 \geq D_e \geq 1$, что соответствует линейному фракталу в трехмерном пространстве) находится в рамках размерности физического пространства и дает более реальное представление о топологических особенностях структуры КМ. Учитывая, что $D_i = 1/H$, преобразуем (20):

$$M = M_m [1 - \exp(-k'_m t^{(D_e-1)/2})] \quad (22)$$

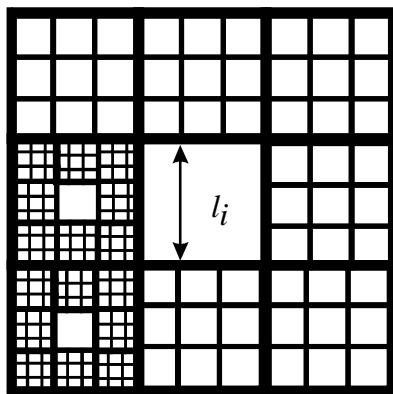


Рис. 3. Фрактальная модель дефектного слоя композита [5]

Наполнение КМ приводит к существенному изменению константы скорости массопоглощения k'_m . С ростом объемного содержания (v) до оптимального значения наполнителя ($v \approx 0,5$) наблюдается снижение k'_m , что соответствует структурно-фазовому переходу матрицы в пленочное состояние, отличающееся повышенной плотностью и, следовательно, более высоким диффузионным сопротивлением. Кроме того, повышается и качество поверхностного слоя КМ, которое в целом можно оценить по росту прочности в интервале наполнения $0,5 > v > 0$. В этой связи, согласно концепции разделения фаз, представим эффективную константу скорости массопоглощения (k_e) в виде

$$k_e = k'_m / a(1 - |0,5 - bv|), \quad (23)$$

где a – нормировочная постоянная, $a > 1$ при $0,5 \geq v \geq 0$, $a = 1$ при $v > 0,5$; b – коэффициент, учитывающий повышение дефектности высоконаполненных КМ, обусловленное дефицитом матричного материала, $b = 1$ при $0,5 > v \geq 0$, $b > 1$ при $v > 0,5$. Нетрудно убедиться, что функция $k_e = f(v)$ имеет экстремальный вид с экстремумом – минимумом при $v \approx 0,5$. С учетом (23), зависимость (22) принимает окончательную форму

$$M = M_m [1 - \exp(-k_i t^{(D_e-1)/2})]. \quad (24)$$

Таким образом, снижение массопоглощения КМ, обеспечиваемое путем дисперсного наполнения, осуществляется не только за счет ограничивающего и преграждающего

действия отдельных частиц наполнителя, но и за счет формирования кластерной структуры материала с повышенной концентрацией частиц наполнителя, связанных матричными прослойками, находящимися в уплотненном пленочном состоянии. Последнее непосредственно влияет на повышение качества структуры и снижение дефектности поверхностных слоев КМ.

Список литературы

1. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Авдеев Р.И., Соломатов В.И. Синергетика дисперсно-наполненных композитов. – М.: ЦКТ МИИТа, 1999. – 252 с.
2. Шафигуллин Л. Н. Исследование высокотехнологичных композиционных материалов с заданными физико-механическими свойствами для изделий машиностроения. - Дисс... канд. техн. наук. – Наб. Челны, 2009. – 227 с.
3. Хакен Г. Синергетика. – М.: Мир, 1980. – 404 с.
4. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 380 с.
5. Бобрышев А.Н., Лахно А.В., Козомазов Р.В., Бобрышев А.А. Структура и свойства дисперсно-наполненных композитных материалов. – Пенза: Изд-во ПГУАС, 2012. – 160 с.

Бобрышев Анатолий Николаевич - д.т.н., профессор кафедры технологии бетонов, керамики и вяжущих Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. E-mail: tect.beton@pguas.ru.

Перцев Виктор Тихонович - д.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов и конструкций Воронежского ГАСУ. E-mail: peres_v@mail.ru; тел. (473) 2-43-00-88.

Зубарев Павел Александрович - аспирант кафедры технологии бетонов, керамики и вяжущих Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. tect.beton@pguas.ru.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 666.9.02

О.Р. Сергуткина, Н.Д. Потамоснева, О.Б. Кукина, М.А. Гончарова

КОМПЛЕКС ИССЛЕДОВАНИЙ ДЛЯ НАУЧНО-ОБОСНОВАННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ

Разработан алгоритм действий исследователя и выбран критерий оценки техногенных продуктов как сырьевых компонентов в производстве строительных композитов через комплексную диагностику и тестирование. На основании разработанной поэтапной системы исследований показаны примеры выбора технологии переработки техногенных продуктов.

Ключевые слова: *строительные композиты, техногенные продукты, структурообразующая роль, системная диагностика и тестирование*

O.R. Sergutkina, N.D. Potamoshneva, O.B. Kukina, M.A. Goncharova

COMPLEX OF RESEARCHES FOR SCIENTIFIC AND REASONABLE USE OF TECHNOGENIC PRODUCTS IN PRODUCTION OF BUILDING COMPOSITES

The algorithm of actions of a researcher has been developed, and the criterion of an assessment of technogenic products as raw components in the production of building composites through complex diagnostics and testing for chosen. On the basis of the developed stage-by-stage system investigating examples of choosing technology of processing technogenic products have been shown.

Keywords: *building composites, technogenic products, system diagnostics and testing*

Современный человек, оказавшись перед необозримыми полями техногенных отходов, испытывает досаду и растерянность. Досаду от того, что отходы образовались при производстве нужных и полезных для человека вещей, а растерянность возникает потому, что неясно, как «всё это» можно использовать с пользой для дела. Одному из вариантов решения последнего вопроса и посвящена данная статья.

Строительство, являясь материалоёмкой отраслью, нуждается в больших объёмах сырья, причём используются как природные, так и техногенные продукты. И если требования к составу, свойствам и состоянию природного сырья могут быть выполнены с достаточной долей постоянства, то с техногенными продуктами всё намного сложнее.

Вопросами комплексной оценки техногенных продуктов, с целью использования их для производства строительных материалов, занимались А.В. Волженский [1], И.А. Иванов [2], П.И. Боженков [3], Е.А. Галибина [4], Т.Б. Арбузова [5], В.И. Соломатов, Н.Г. Чумаченко С.Ф. Коренькова [6], В.С. Лесовик [7], М.Ю. Малькова [8] и др.

Использованию техногенного сырья должен обязательно предшествовать научно-обоснованный этап его всестороннего исследования. Школа академика РААСН Е.М. Чернышова уже несколько десятилетий ведёт исследования, связанные с использованием техногенных продуктов в производстве строительных композитов с целью формирования комплексов безотходных и малоотходных производств [9, 10].

Доступ к отходам практически открыт и по выбору производителя можно ввести в состав композита любой компонент, но что за материал будет получен при таком «волонтаризме»? Именно для исключения таких безответственных действий необходим научно-обоснованный подход к производству строительных композитов на основе техногенных отходов.

Научный подход, по крайней мере, должен включать в себя комплексность исследований, наличие основополагающей идеи и ясно поставленной цели. По нашему мнению, основная идея заключается в установлении структурообразующей роли каждого компонента композита, в том числе и техногенного продукта, при синтезе систем твердения. Структурообразующая роль – понятие настолько же сложное, как и сама структура. В нашем случае многое зависит от квалификации исследователя: чем глубже он знает строительное материаловедение, тем точнее будут его представления, тем более эффективен будет результат исследования.

Что касается цели исследований, то это должны быть обоснованные решения, отражающие требования к техногенному продукту как сырьевому компоненту, режимы его переработки и все рецептурно-технологические параметры изготовления на его основе строительных материалов.

На определённом этапе в вышеназванной школе была поставлена и успешно решена задача создания системы диагностики и тестирования сырья [11-13], как естественной части концепции глубокой переработки техногенных продуктов, опирающейся на принцип территориальной и межотраслевой организации комплексов безотходных и малоотходных производств. Комплексная система диагностики и тестирования сырья относится не к умозрительным, а к реально действующим разработкам. Она используется как в защищённых кандидатских [14, 15] и докторских [16], так и в находящихся в процессе работы диссертациях, имеет реализации на предприятиях стройиндустрии.

В процессе разработки были созданы методология, методика, методы комплексной оценки характеристик и свойств техногенных продуктов для прогнозирования их места и роли в структурообразовании и технологии строительных композитов, для чего был разработан поэтапный алгоритм действий исследователя (генезис сырья, лабораторное тестирование, прогноз использования, диагностика структурообразующей роли, технологическое тестирование, заводские испытания), представляющий собой методологическую систему выбора технологии переработки техногенных продуктов.

Концепция и методология решения задач синтеза структур строительных композитов на основе техногенных отходов создавалась, в частности, при выполнении диссертационных работ Н.Д. Потамошневой [14] и О.Б. Кукиной [15], М.А. Гончаровой [16] (научный руководитель и консультант профессор, доктор технических наук, академик РААСН Е.М. Чернышов). Рис. 1 и 2 демонстрируют первые четыре этапа системной диагностики и тестирования, выполненных при исследовании хвостов обогащения железистых кварцитов КМА [14] и карбонаткальциевых отходов ОАО «Минудобрения» (г. Россошь Воронежской области) [15].

На начальном этапе работы действия исследователя достаточно стандартны. Генезис техногенного сырья выявляется при анализе технологии производства основного продукта. На этапе лабораторного тестирования устанавливается состав, структура, состояние и свойства техногенного продукта. Изучение ведётся всеми доступными методами: химическими, физическими, физико-химическими с помощью специалистов-операторов современных приборов. Задача исследователя в том, чтобы свести полученные результаты в одну систему и сопоставить с нормативными требованиями к сырью определённого перечня строительных материалов. Насколько удачно будет выбран такой перечень, зависит от знаний исследователя.

Результаты комплексного тестирования используются для выработки общего прогноза по предпочтительным направлениям утилизации техногенного продукта, и

определяющим при этом является фактор ожидаемой структурообразующей его роли в технологическом процессе получения строительного материала. Это ключевой момент комплексной системы диагностики и тестирования. Этап диагностики структурообразующей роли, по-видимому, самый сложный, т.к. требует от исследователя знаний, практических навыков, научной и технологической интуиции и много другого. Однако верно поставленный диагноз – залог успеха в создании композита.

В нашем случае достаточно стандартный набор методов лабораторного тестирования выявил различный состав, состояние, структуру и свойства техногенных отходов (рис. 1), что приводит к различному прогнозу их использования в технологиях строительных материалов (рис. 2):

- хвосты обогащения железистых кварцитов в силикатных материалах автоклавного твердения [17];

- карбонаткальциевые отходы в минеральных вяжущих, силикатных автоклавных бетонах, наполнителях асфальтобетонных смесей [18].

В соответствии с предполагаемой структурообразующей ролью разработано научное обоснование прогноза использования:

- хвосты обогащения железистых кварцитов в соответствии со своим минеральным составом могут выполнять роль кислотных компонентов при гидротермальном синтезе [17];

- карбонаткальциевые отходы имеют близкие значения кристаллической решётки CaCO_3 к параметрам решётки портландита, что предопределяет возможность их эпитаксиального контактирования [18].

Диагностика структурообразующей роли предполагает разработку моделей, синтез систем твердения и технологический комплекс их испытаний. На данном этапе выявляются параметры технологии, которые должны быть отработаны при дальнейшем технологическом тестировании.

М.А. Гончаровой на основе анализа генезиса и первичного тестирования конверторных шлаков ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК) были выявлены характеристики, определяющие механизм их участия в структурообразовании строительных композитов [16].

Автором [16] были комплексно исследованы три системы твердения (СТ) конверторных шлаков НЛМК:

- на основе самостоятельной активности отходов (СТ – 0);

- активированные системы твердения (СТ – I);

- смеси традиционных вяжущих веществ и отходов (СТ – II).

Знание факторов, влияющих на свойства систем твердения, позволило установить ориентировочные параметры технологических переделов и провести собственно технологическое тестирование как в условиях исследовательской лаборатории, так и для некоторых композитов в производственных условиях. Предложены технологические схемы переработки конверторных шлаков как компонентов целого ряда строительных композитов:

- мелкий наполнитель в строительных растворах;

- рациональные составы сухих смесей для напольных покрытий;

- цементные мелкозернистые бетоны для тротуарных плиток;

- автоклавные силикатные материалы;

- полимерные магнитные герметизирующие композиции;

- дорожные бетоны;

- асфальтобетоны на шлаковых наполнителях.

М.А. Гончарова, на основании проведенных исследований, предложила идею формирования территориально-промышленного комплекса региона, нацеленного на строительную-технологическую утилизацию отходов металлургического производства ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (НЛМК) (рис. 3) [19].

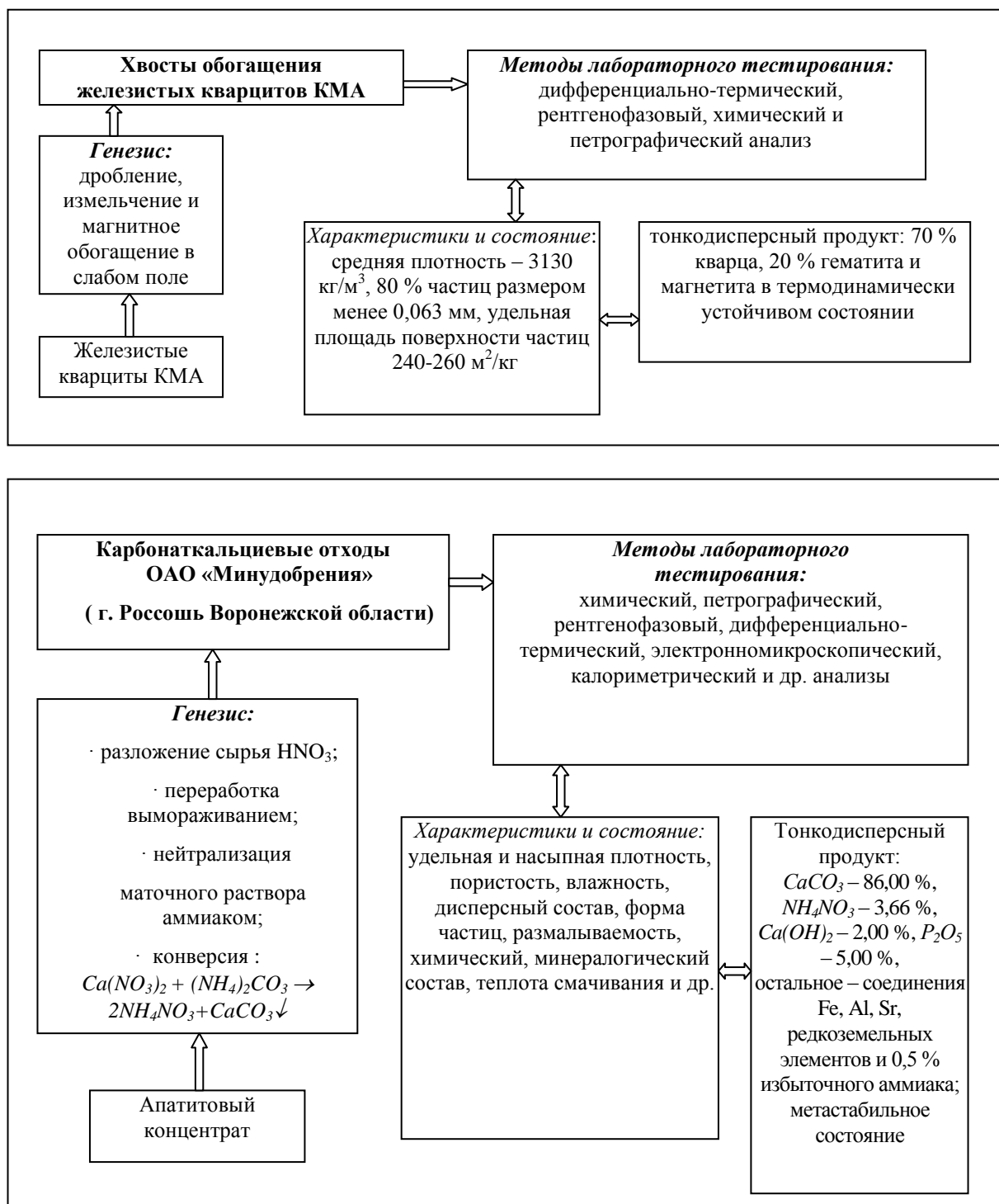


Рис. 1. Этапы 1 и 2 системной диагностики и тестирования: генезис и первичное тестирование техногенных продуктов

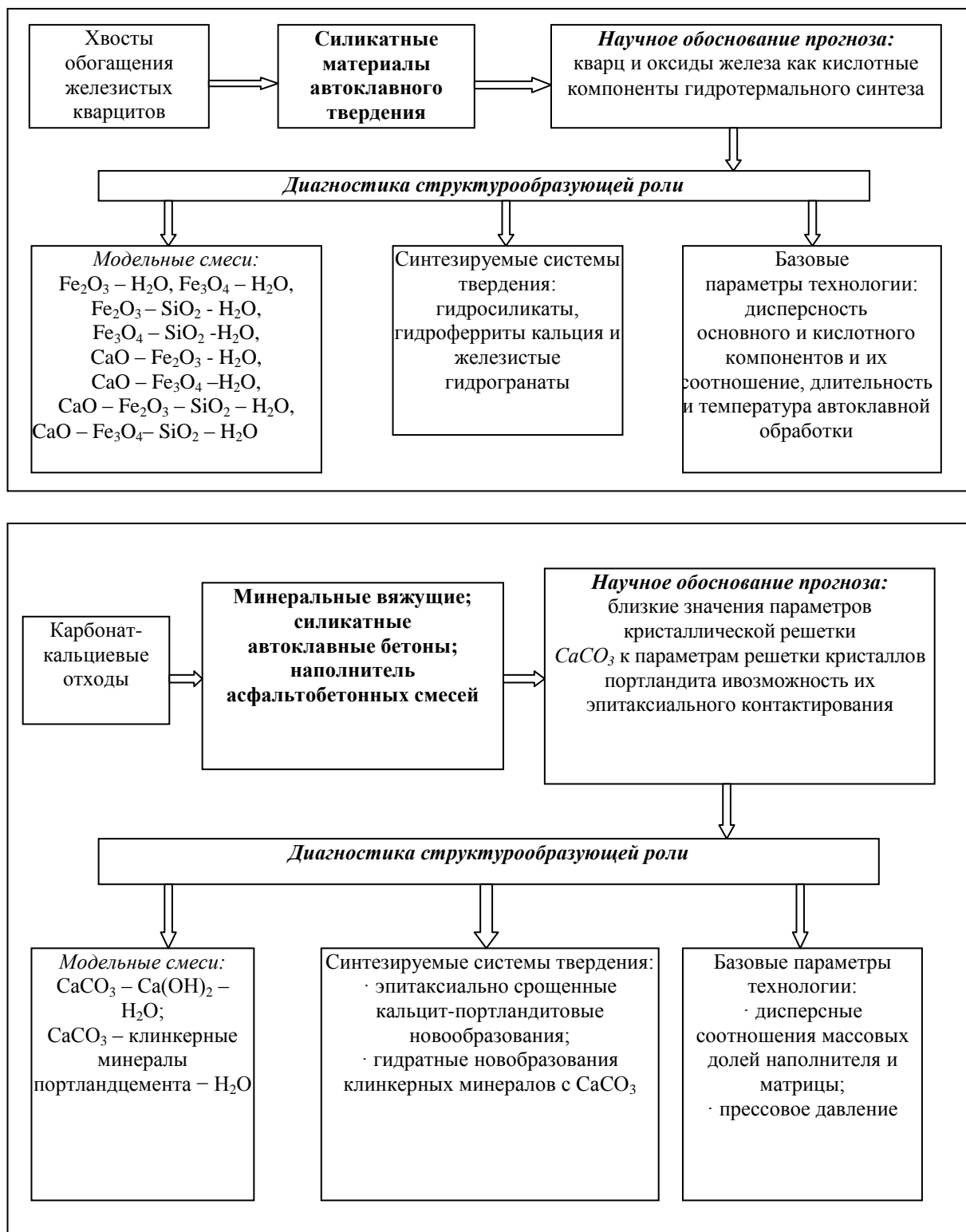


Рис. 2. Этапы 3 и 4 системной диагностики и тестирования: прогноз использования и диагностика структурообразующей роли техногенных продуктов

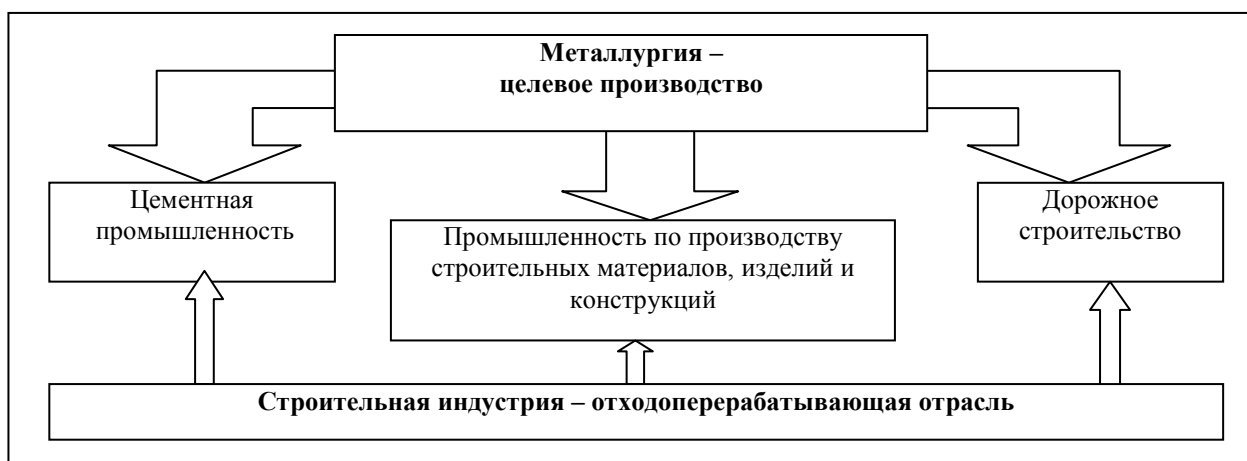


Рис. 3. Образование территориально-промышленного кластера, нацеленного на строительно-технологическую утилизацию отходов

Выводы. Комплексная система диагностики и тестирования техногенных продуктов задаёт алгоритм взаимосвязанных действий, позволяющих:

- получить полную характеристику техногенного продукта;
- научно обосновать его структурообразующую роль в формировании систем твердения и композитов;
- дать рекомендации по технологии переработки техногенных продуктов в производстве строительных композитов.

Список литературы

1. Волженский А.В., Буров Ю.С., Виноградов Б.Н. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов.- М.: Стройиздат, 1969. - 392 с.
2. Иванов И.А. Легкие бетоны на основе зол электростанций.- М.: Стройиздат, 1972. - 128 с.
3. Боженков П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология: Учебное пособие.- М.: Изд-во АСВ, 1994. - 264 с.
4. Галибина Е.А. Автоклавные строительные материалы из побочных отходов ТЭЦ. – Л.: Стройиздат, 1986. - 128 с.
5. Арбузова Т.Б., Чумаченко Н.Г. Проблемы стройиндустрии и возможные варианты решений // Строительство. - 1995, № 3. - С. 37-40.
6. Соломатов В.И., Коренькова С.Ф., Чумаченко Н.Г. Новый подход к проблеме утилизации отходов в стройиндустрии // Строительные материалы. -1999, № 7,8. - С. 12-13.
7. Лесовик В.С. Снижение энергоёмкости производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. - М., 1997.
8. Малькова М.Ю. Разработка технологии строительных материалов из доменных шлаков: дисс.... докт. техн. наук. - Белгород, 2006. - 422 с.
9. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д.Использование отходов горно-обогатительных комбинатов для строительных целей // Основы рационального освоения недр КМА. - Воронеж: Изд-во Воронеж.гос. ун-та, 1991. - С. 58-78.
10. Чернышов Е.М., Попов В.А. Комплекс взаимосвязанных производств промышленности строительных материалов и изделий на основе использования техногенного сырья КМА // Пути снижения материалоемкости и трудоемкости изготовления строительных конструкций и изделий: тез.докл.- Курск, 1985.
11. Чернышов Е.М., Сергуткина О.Р., Потамошнева Н.Д., Анохина И.В., Власов В.В. Концепция, методология и инженерные решения комплексной и глубокой переработки

техногенных продуктов в строительные материалы // Высокие технологии в экологии: тр. 2-ой Междунар. науч.-техн. конф., 19-21 мая 1999 г. - Воронеж, 1999. - С. 352-359.

12. Чернышов Е.М., Сергуткина О.Р., Потамашнева Н.Д., Грекова И.И. Современная методология решения задач утилизации техногенных продуктов в технологии строительных материалов // Высокие технологии в экологии: тр. 5-ой Междунар. науч.-техн. конф. - Воронеж, 2002. - С. 127-131.

13. Чернышов Е.М., Потамашнева Н.Д., Сергуткина О.Р., Кукина О.Б. Диагностика и тестирование сырья как этапы технологии производства строительных материалов // Науч. вестник ВГАСУ. Серия «Физико-химические проблемы строительного материаловедения». - 2008. - Вып. № 1. - С. 64-68.

14. Потамашнева Н.Д. Гидротермальный синтез цементирующих веществ и технология ячеистобетонных изделий на основе хвостов обогащения железистых кварцитов КМА: дис. ... канд. техн. наук. - Воронеж, 1999.

15. Кукина О.Б. Техногенные карбонаткальциевые отходы и технология их использования в строительных материалах с учетом структурообразующей роли: дис. ... канд. техн. наук. - Воронеж, 2002.

16. Гончарова М.А. Структурообразование и технология композитов общестроительного и специального назначения на основе малоиспользуемых отходов металлургии: дис. ... докт. техн. наук. - Воронеж, 2012.

17. Чернышов Е.М., Потамашнева Н.Д. Материаловедение и технология автоклавных бетонов на основе хвостов обогащения железистых кварцитов КМА. - Воронеж. ВГАСУ, 2004.- 160 с.

18. Чернышов Е.М., Кукина О.Б., Потамашнева Н.Д., Сергуткина О.Р. Физикохимия структурообразования портландито-карбонатных систем контактно-конденсационного твердения // Междунар. конгресс наука и инновации в строительстве: Современные проблемы строительного материаловедения и технологии. - SIB-2008. - Том 1, кн. 2. - С. 621-629.

19. Гончарова М.А. Системы твердения и строительные композиты на основе конверторных шлаков: монография. - Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2012.- 135 с.

Сергуткина Октябрина Романовна - к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: ok_sergut@rambler.ru .Тел. (473)2369350.

Потамашнева Нина Дмитриевна - к.т.н., старший научный сотрудник академического научно-творческого центра «Архстройнаука» Воронежского ГАСУ.

Кукина Ольга Борисовна - к.т.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Гончарова Маргарита Александровна - к.т.н., доцент кафедры строительных материалов Липецкого государственного технического университета

УДК 539.87

А.А. Лукин, А.К. Тарханов, О.А. Лукин, В.А. Глухов, А.И. Никишина

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛИ 12X18H10T

Рассматривается взаимосвязь механических свойств стали 12X18H10T с температурой и видом термообработки

Ключевые слова: газонасыщенные слои, прижог, микротрещина, вакуумный отжиг, травимость, титановый сплав

A.A. Lukin, A.K. Tarkhanov, O.A. Lukin, V.A. Gluhov

COMPLEX INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF 12X18H10T STEEL

Interrelation of the mechanical properties of 12X18H10T steel with temperature and with the type of heat treatment are considered.

Keywords: gas-saturated layers, cauterization, microcrack, vacuum annealing, , titanic alloy

Введение. Во многих случаях коррозионно-стойкие стали аустенитного класса работают под статическими нагрузками.

Испытания на одноосное растяжение сравнительно легко подвергаются анализу, позволяют по результатам одного опыта определить сразу несколько важных механических характеристик материала, являющихся критерием его качества и необходимых для конструкторских расчетов [1]. Для испытаний на растяжение использовались образцы стандартной формы и размера, представленные на рисунке 1 [2], и испытательная машина Р-20 [3], объединяющая нагружающий, измерительный и регистрирующий механизмы. Для оценки способности хромоникелевой стали переносить ударные нагрузки проводились динамические испытания на ударный изгиб образцов с U- и V-образным надрезом [4, 5]. В настоящей работе исследовалась сталь 12X18H10T в закалённом, отпущенном состоянии, а так же после циклического отпуска.

Закалка осуществлялась по схеме: нагрев до 1050 °С с охлаждением в воде. Отпуск проводился при температуре 650 °С. Циклический отпуск заключался в десятикратной выдержке закаленного образца в течение 1 ч при температуре 650 °С и охлаждении на воздухе. При пониженных температурах прочностные характеристики материала всех трёх категорий повысились по сравнению с данными, полученными при комнатной температуре.

При термообработке закалка плюс отпуск образцы стали показали более высокие прочностные значения по сравнению с циклически отпущенными образцами при всех температурах испытаний. Во время циклического отпуска они коагулируют. Также происходит аннигиляция точечных дефектов и других неоднородностей структуры, являющихся препятствием для движения дислокаций. При циклическом отпуске структура стали становится похожей на отожженную. Циклирование отпуска повышает пластичность при снижении прочностных характеристик.

Неоднозначно вела себя сталь 12X18H10T после закалки в воду. При температуре минус 196 °С прочность была ниже, чем у отпущенных образцов, т. к. структура состоит из зёрен аустенита. Однако при комнатной температуре прочность оказалась несколько выше, чем у отпущенных образцов.

Высказано и обосновано положение, согласно которому при деформационных мартенситных превращениях происходит не только упрочнение, но и релаксация микронапряжений, что затрудняет образование и развитие микротрещин. На развитие этих превращений при нагружении расходуется значительная часть энергии внешнего воздействия и, соответственно, меньшая ее доля идет на разрушение. Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Механические свойства стали 12X18H10T при температуре 20 °С

Вид Т. О.	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	σ_K , МПа	s_K , МПа	δ , %	ψ , %
Закалка	541,3	783,6	670,5	1201,3	14	44,19
Закалка + отпуск	639,1	707,5	392	1411,2	22	72,22
Закалка + циклический отпуск	437,1	562,5	311,6	1649,1	25,2	81,1

При испытаниях на ударную вязкость все образцы разрушились полностью, что позволило определить работу разрушения. Данные исследования проводились при температуре минус 196 °С. Закалка и последующий циклический отпуск придали материалу средние значения ударной вязкости по сравнению с закаленным и отпущенным образцами. Фрактографический анализ показал для образцов Шарпи и Менаже хрупкий вид излома.

Таблица 2
Механические свойства материала 12X18H10T при температуре минус 196 °С

Вид Т. О.	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	σ_K , МПа	s_K , МПа	δ , %	ψ , %
Закалка	977	1053	1053	1101	0,62	4,3
Закалка + отпуск	1103	1109,7	854,6	1558	0,84	45
Закалка + циклический отпуск	264,6	827	692	1875	18,3	63

Список литературы

1. Золотаревский В.С. Механические свойства металлов. - 2-изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1983. - 352 с.
2. ГОСТ 1497-84. Методы испытаний на растяжение. - М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1984. - 35 с.
3. ГОСТ 28840-90. Машины для испытания материалов на растяжение, сжатие и изгиб. - М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1990. - 37 с.
4. ГОСТ 9454-60. Метод определения ударной вязкости при нормальной температуре. - М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1960. - 19 с.

5. ГОСТ 9455-60. Метод определения ударной вязкости при низких температурах. – М.: Госстандарт СССР: Изд - во стандартов, 1960. - 33 с.

Лукин Анатолий Александрович - к.ф.-м.н., доцент кафедры материаловедения и физики металлов, ВГТУ. E-mail: toto_luk@mail.ru.

Тарханов Андрей Константинович - к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: anvetkin@yandex.ru.

Лукин Олег Анатольевич - к.ф.-м.н., доцент кафедры экономики МИИТ (Воронежский филиал).

Глухов Виктор Алексеевич - студент, гр ФМ -031, ВГТУ.

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 699.81

А.М. Зайцев, М.Д. Грошев, Д.С. Черных

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ ПОЖАРОВ С УЧЕТОМ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА О ТРЕБОВАНИЯХ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Применяемый в настоящее время подход к учету начальной температуры пожара может привести к большим погрешностям при расчетах огнестойкости и огнесохранности строительных конструкций. Для устранения его недостатков предложено уравнение температурного режима стандартного пожара с учетом технического регламента о требованиях пожарной безопасности.

Ключевые слова: температурный режим стандартного пожара, предел огнестойкости строительных конструкций, уравнение температурного режима

A.M. Zaitcev, M.D. Groshev, D.S. Chernykh

DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL DEPENDENCE FOR TEMPERATURE MODES OF FIRES WITH DUE ACCOUNT FOR TECHNICAL REGULATIONS ON THE REQUIREMENTS FOR FIRE SAFETY

The current approach for considering the fire reference temperature could result in huge errors in calculations of the fire resistance and fire safety of civil engineering structures. For elimination of its shortcomings, the equation of the temperature mode of a standard fire has been investigated taking technical regulations on the fire safety requirements.

Keywords: temperature mode of a standard fire, fire resistance limit of civil engineering structures, equation of a temperature mode

Введение. В 1961 г. Международной организацией по стандартизации (ИСО) было принято решение, в соответствии с которым температура в огневых камерах должна изменяться со временем по определенной зависимости «время – температура» и задавалась в табличной форме. Эти значения температур в то время были приняты как наиболее жесткие, которые возможны в помещениях жилых и общественных зданий. Впоследствии эту зависимость стали называть стандартной кривой.

В литературе представлен подробный анализ математических формул, характеризующих температурный режим стандартного пожара, которые в основном представляют собой логарифмические, экспоненциальные, степенные и другие функциональные зависимости температуры пожара от времени [1]. Наибольшее применение в теоретических и практических исследованиях нашли следующие формулы:

$$t=345lg(8\tau+1), \quad (1)$$

$$t=t_0+345lg(8\tau+1), \quad (2)$$

где: t – температура пожара, °С; t_0 – температура окружающей среды (начальная температура пожара), °С; τ – время пожара, мин.

Уравнение (1) имеет простой вид, удобно в практическом применении и при аналитических исследованиях. Недостатком формулы является то, что она не учитывает начальную температуру пожара. Поэтому впоследствии стали использовать формулу (2), которая учитывает начальную температуру пожара.

Согласно ГОСТ 30247.1, температура стандартного пожара определяется в зависимости от времени следующим уравнением:

$$t = 345 \lg (0,133\tau + 1) + t_o, \quad (3)$$

где τ - время нагрева, с; t_o - начальная температура, °С.

Максимальная погрешность аппроксимации стандартной кривой, приведенными формулами имеет место до $\tau=5$ мин и не превышает 3,5 %.

Вместе с этим следует обратить внимание на системную погрешность, характерную для приведенных формул, где начальная температура пожара задается в виде слагаемого t_o . Такая аппроксимация табличных значений температуры стандартного пожара, вносит погрешность, и она составляет 20 °С. Но эта погрешность отклонения от табличных значений температуры стандартного пожара со временем уменьшается, и для 2-х часов огневого воздействия не превышает 1 % от абсолютных значений температур стандартного пожара. Поэтому для СНиП 21-01-97* этой погрешностью можно пренебречь.

Однако, с введением с 1 мая 2009 г. «Технического регламента о требованиях пожарной безопасности», в соответствии с которым требуемый предел огнестойкости строительных конструкций повышается до 6 часов [2], применяемый подход к учету начальной температуры пожара может привести к большим погрешностям при расчетах огнестойкости и огнесохранности строительных конструкций.

В связи с этим необходимо более тщательно учитывать начальную температуру стандартного пожара математическими формулами. Так, в ГОСТ 30247.1 температура стандартного пожара изменяется в зависимости от времени в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Температура стандартного пожара по ГОСТ 30247.1

Время, мин	$t, ^\circ\text{C}$	Время, мин	$t, ^\circ\text{C}$	Время, мин	$t, ^\circ\text{C}$
5	576	50	915	120	1049
10	679	60	945	150	1082
15	738	70	970	180	1110
20	781	80	990	210	1133
25	810	90	1000	240	1153
30	841	100	1025	270	1170
40	885	110	1035	300	1186

Из данных табл. 1 видно, что все значения температур, регламентированных стандартом ИСО, завышены на 20 °С.

Поэтому такой подход к учету начальной температуры пожара можно считать: во-первых, некорректным как с дидактической, так и практической точек зрения.

Во - вторых, динамика роста температуры стандартного пожара до и после 2-х часового огневого воздействия имеет значительные расхождение градиентов температуры. После 2 часов значительно снижается темп роста температуры стандартного пожара: с 2 до 3 час он составляет 61 °С; с 3 до 4 час – 43 °С; с 4 до 5 час – 33 °С; с 5 до 6 час – 27 °С, соответственно.

На рисунке также видно, что с течением времени погрешность аппроксимации температурного режима стандартного пожара математическими формулами путем простого прибавления к расчетной формуле начального значения температуры пожара в виде слагаемого t_0 , может привести к значительной погрешности по времени достижения температуры стандартного пожара. Например, для 1 часа это расхождение не превышает 7 мин; для 3 часов - 21 мин; а для 6 часов составляет 54 мин.

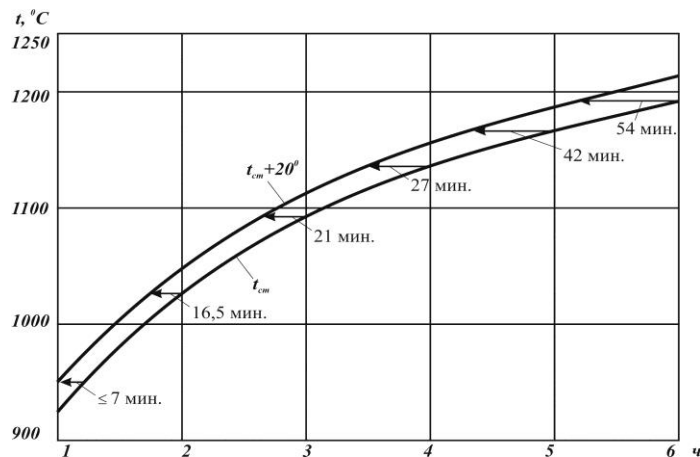


Рисунок. Графики стандартного пожара по формулам (1) и (2). Показана погрешность (по времени) аппроксимации по формуле (2)

Вследствие этого будет допущена погрешность (завышено расчетное значение фактического предела огнестойкости исследуемой конструкции), а, следовательно, это приведет к снижению огнестойкости конструкций после реальных пожаров.

Для устранения отмеченных недостатков, нами предложено следующее уравнение температурного режима стандартного пожара

$$t = 925 + 150 \cdot \ln(\tau + \zeta); \quad (4)$$

где: t – температура пожара, °С; τ – время, ч; ζ – параметр, имеющий размерность времени, введенный для задания начальной температуры пожара при $\tau=0$.

Аналогично формулу (1) можно также представить в виде

$$t = 345 \lg(8\tau + \zeta_1), \quad (1a)$$

а формулу (3) можно представить в виде уравнения (3a)

$$t = 345 \lg(0,133\tau + \zeta_2), \quad (3a)$$

Параметр ζ для формул (4), (1a) и (3a) рассчитан и представлен в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметров ζ , ζ_1 , ζ_2 для различных значений начальных температур пожара

$t_0, ^\circ\text{C}$	-40	-30	-20	-10	0	10	20	30	40
$\zeta \cdot 10^4$	16,14	17,35	18,36	19,63	20,93	22,43	24,07	25,8	27,4
ζ_1	0,77	0,82	0,87	0,94	1	1,07	1,14	1,22	1,31
ζ_2	0,77	0,82	0,87	0,94	1	1,07	1,14	1,22	1,31

Список литературы

1. Зайцев А.М., Крикунов Г.Н., Яковлев А.И. Расчет огнестойкости элементов строительных конструкций. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1982. - 116 с.

2. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности (Федеральный закон от 22.07.2008 № 123 – ФЗ). - Новосибирск: Изд-во Сиб. ун-та., 2008. - 144 с.

Зайцев Александр Михайлович - к.т.н., доцент кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru. Тел. (473)2715321.

Грошев Михаил Дмитриевич - доцент кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru. Тел. (473) 2715321.

Черных Дарья Сергеевна - аспирант кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru. Тел. (473) 2715321.

УДК 699.81

Е.А. Сушко, И.И. Переславцева, Р.А. Шепс

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГОЛКОВЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЫЛИ В АСПИРАЦИОННОМ ВОЗДУХЕ

Рассмотрен способ уменьшения концентрации пыли в аспирационном воздухе. Применение используемого в настоящее время очистного оборудования не дает нужного эффекта. Для повышения эффективности предложена конструкция уголкового фильтра, устанавливаемого в воздуховодах систем аспирации после местного отсоса.

Ключевые слова: *аэрирование свободно падающего потока материала, эжектируемый запыленный воздух, аутогезиновые силы сцепления, уголкового фильтра, абразивный износ пылеуловителей*

E.A. Sushko, I.I. Pereslavitseva, R.A. Sheps

UTILIZATION OF ANGULAR FILTERS FOR THE REDUCTION OF CONCENTRATION OF THE DUST IN AIR

The way of the dust concentration reduction in the aspirated air has been considered. The usage of the current clearing equipment does not give the necessary effect. For the increase of its efficiency, has been suggested the design of the angular filter set in air-line systems of aspiration after a local suction.

Keywords: *aeration of freely falling stream of a material, ejected dusted air, autogesial forces of adhesion, the angular filter, abrasive wear of dedusters.*

Введение. В строительной и горнорудной промышленности, как правило, перерабатываются прочные минералы, и поэтому пылевое облако формируется преимущественно за счет мелких фракций, находящихся в перегружаемом материале.

Рассматривая механизм пылевыделений при перегрузках сыпучего материала, можно выделить три последовательно сменяющие друг друга стадии [1]:

- аэрирование свободно падающего потока материала;
- динамическое взаимодействие потока ускоренно падающих частиц и воздуха в перегрузочных желобах;
- выделение эжектируемого запыленного воздуха из потока при укладке частиц на ленту конвейера.

Характерной особенностью первой стадии является разрыв аутогезиновых сил сцепления между пылевыми частицами в момент сбрасывания потока материала с приводного барабана верхнего конвейера или питателя. Начинает формироваться аэродисперсная система – пылевой аэрозоль. На этой стадии происходит, с одной стороны, инерционная сепарация частиц и выпадение их на поверхность уложенного материала, с другой – сдув осевших мелких частиц и вынос их этой струей в окружающую среду.

Эжекция воздуха не только определяет объем аспирационных выбросов, но оказывает существенное влияние на концентрацию пыли в отсасываемом воздухе [2] (рис. 1).

Анализируя современные тенденции в создании и эксплуатации обширного класса методов и средств промышленной экологии, нашедших применение на предприятиях стройиндустрии, можно выделить три основных направления снижения выбросов пыли при перегрузках сыпучих материалов [3]:

- уменьшение концентрации пыли в аспирационном воздухе;
- снижение объемов воздуха, удаляемого из аспирационных укрытий;
- высокоэффективная очистка от пыли аспирационных выбросов.

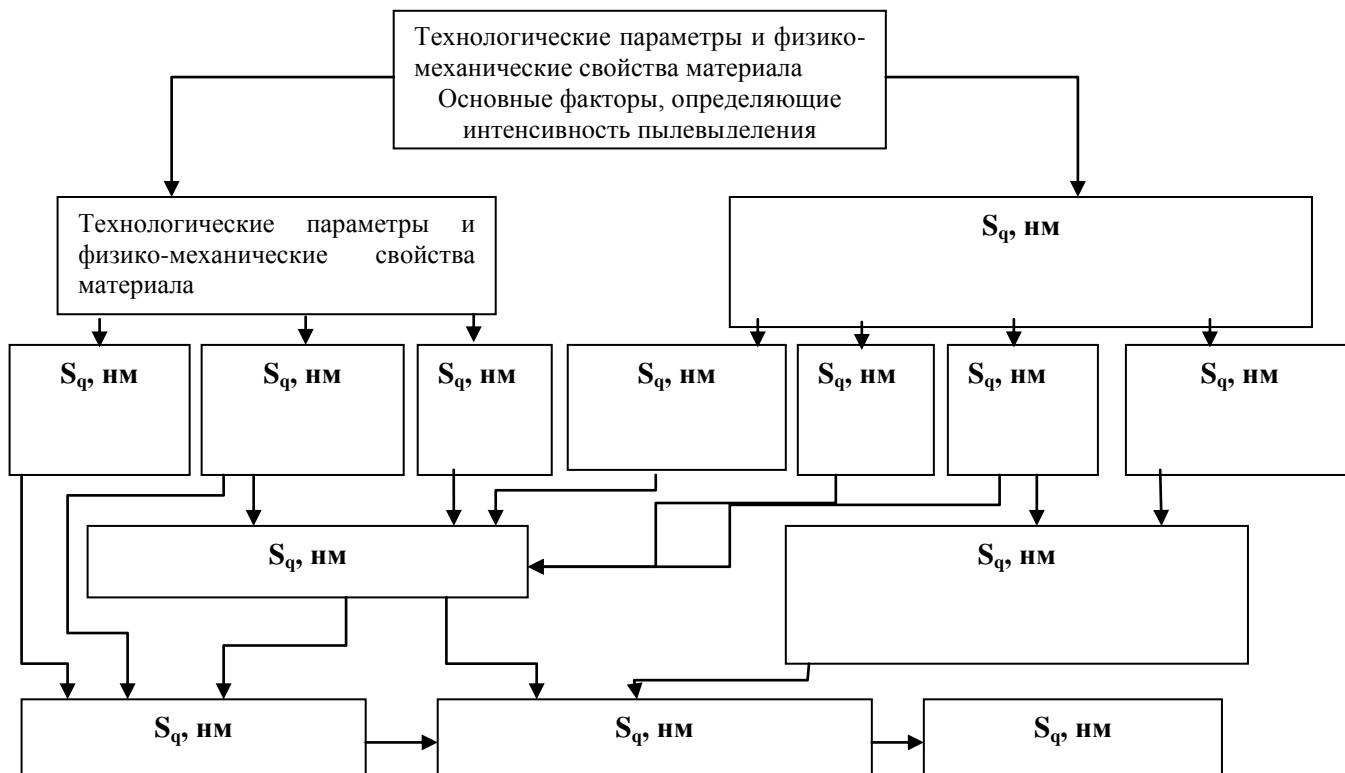


Рис. 1. Основные факторы, определяющие валовые выбросы пыли при перегрузках сыпучих материалов

Нами подробно рассмотрен один из эффективных способов первого направления. Приведенный дисперсный анализ пыли, показывает, что фракции пыли размером до 5 мк составляют до 90 %. Применение используемого очистного оборудования не дает нужного эффекта.

Для повышения эффективности нами предложена конструкция уголкового фильтра, устанавливаемого в воздуховодах систем аспирации после местного отсоса (рис. 2).

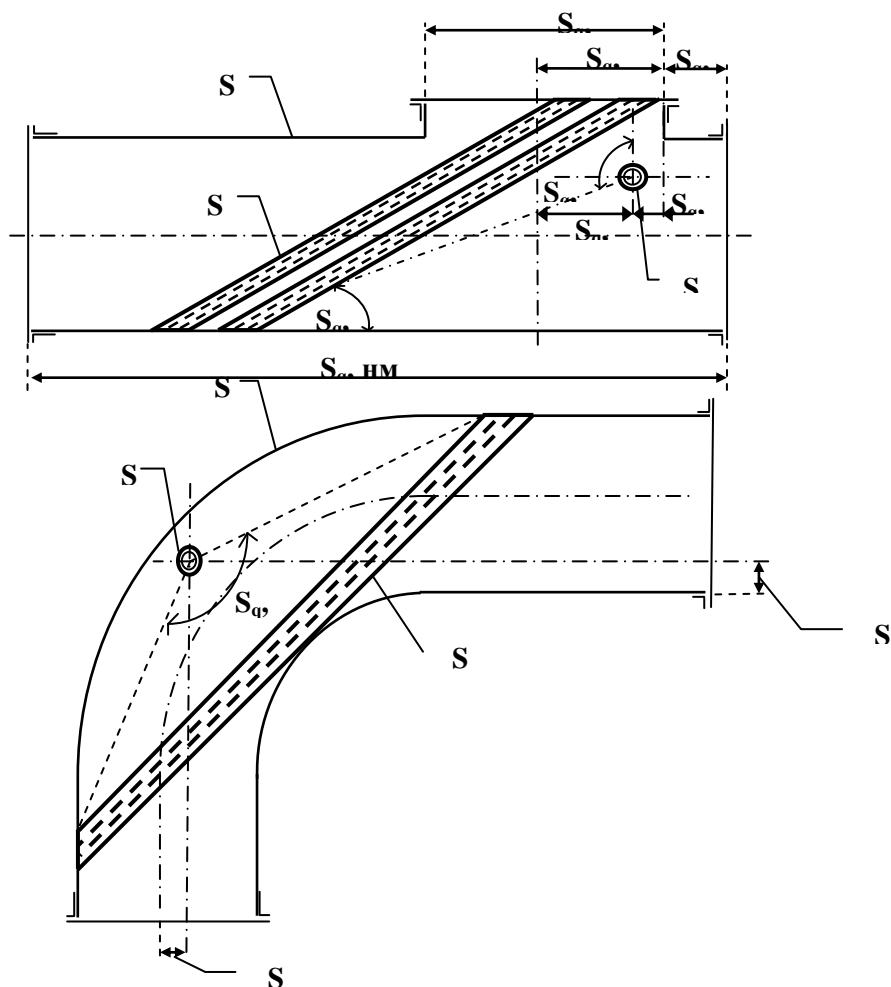


Рис. 2. Конструкция уголкового фильтра. 1- корпус фильтра (сталь листовая);
2 – кассета (уголок 36×36×7); 3 – трубка оросительная

Проведенные нами испытания на экспериментальной установке уголковых фильтров позволили довести очистку воздуха до 7-20 мг/м³. Установка уголковых фильтров позволяет уменьшить абразивный износ пылеуловителей.

Эффективность применения уголковых фильтров представлена на рис.3.

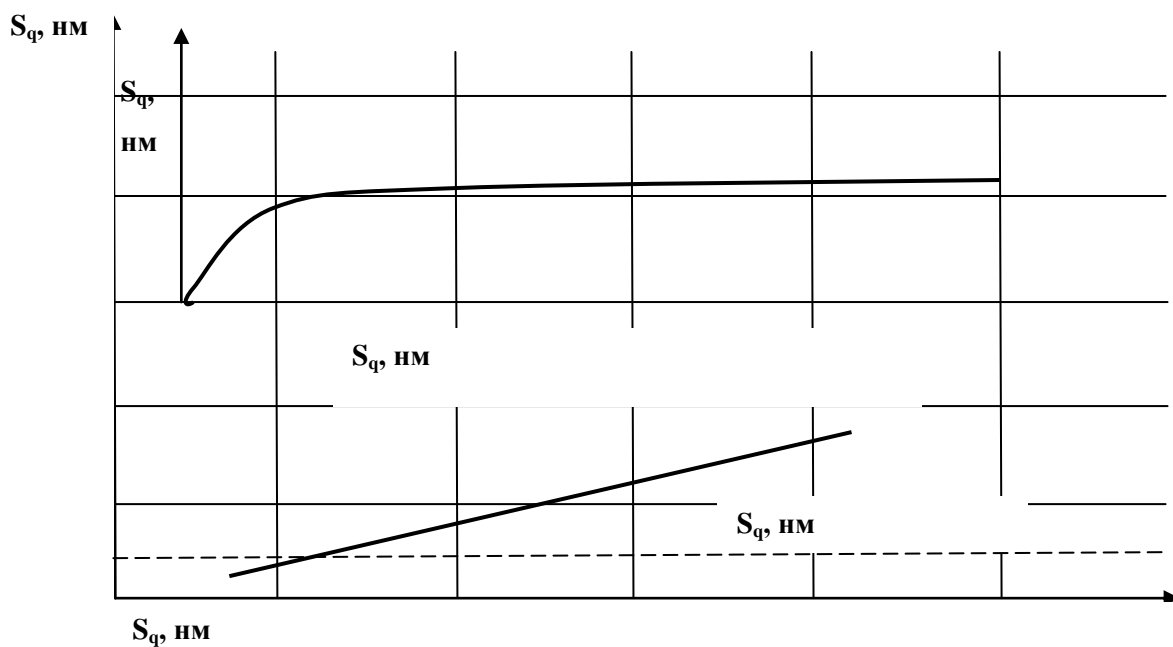
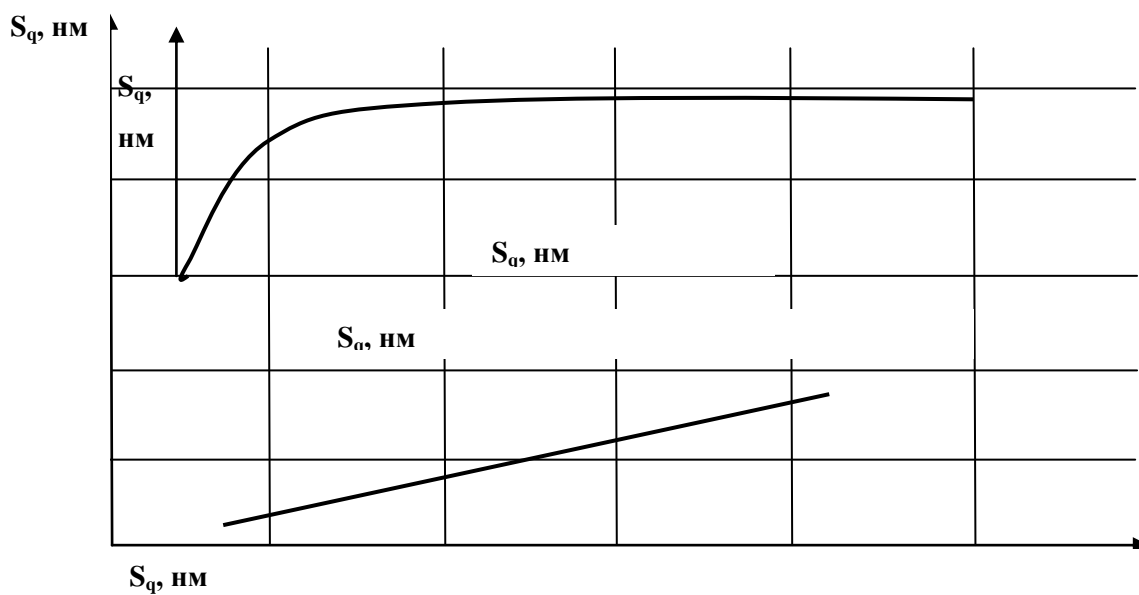


Рис. 3. Эффективность применения уголковых фильтров

Выводы. Теоретически показано, что при мгновенном спуске по желобу материала рост эжекционного давления «жестко» связан с изменением расхода пересыпаемого материала. При плавном изменении расхода частиц в начале и в конце пересыпки материала наблюдается повышение давления, по сравнению с установившимися величинами. Объясняется это наличием максимального значения эжекционного напора при определенной величине расхода материала.

Список литературы

1. Полосин И.И. Кузнецов С.Н. Расчёт концентраций загрязнённых веществ в помещениях с нестационарными источниками вредностей // Изв. вузов. Строительство. - 1998. - № 7. - С. 83 - 85.
2. Полосин И.И., Старцева Н.А. Экологические аспекты воздушного режима химических предприятий // Межвуз. сб. науч. трудов. - Воронеж, 1998. - С. 145 - 149.
3. Сазонов Э.В. Научно-методические основы организации воздухообмена в производственных помещениях. - Автореф. дисс.... д.т.н. - Воронеж, 1973. - 45 с.

Сушко Елена Анатольевна– к.т.н., ст. препод. кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru. Тел. (473)2715321.

Переславцева Инна Игоревна– асп. кафедры Пожарной и промышленной безопасности Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru. Тел. (473)2715321.

Шепс Роман Александрович– магистрант 2-го года обучения направления «Строительство» Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru. Тел. (473)2715321.

Н.А. Старцева, С.А. Колодяжный, К.Н. Сотникова

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ СХЕМЫ УДАЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕННОГО ВОЗДУХА В УСЛОВИЯХ ВЗРЫВОПОЖАРООПАСНОЙ СИТУАЦИИ

Рассмотрен стационарный изобарический процесс, который моделировался в теплый период года. Методом моделирования исследовано одиннадцать вариантных схем удаления загрязненного вредностями (толуол) воздуха при притоке в рабочую зону насосной. Произведен выбор оптимальной схемы воздухообмена, исходя из минимальных средних избыточных температур и концентраций вредных веществ (толуол) в рабочей зоне насосной и минимальных среднеквадратичных отклонений этих величин от средних.

Ключевые слова: *толуол, концентрация вредных веществ, вариантные схемы удаления загрязненного вредностями воздуха, оптимальная схема воздухообмена*

N.A. Startseva, S.A. Kolodyazhny, K.N. Sotnikova

CHOICE OF THE OPTIMAL SCHEME OF REMOVAL OF POLLUTED AIR UNDER THE CONDITIONS OF THE FIRE EXPLOSIBLE SITUATION

Stationary isobaric process modeled during the warm period of a year has been considered. Eleven alternative modeled schemes of the removal of air polluted by toluene at inflow to a working zone of the pump has been investigated. The choice of the optimal scheme of air exchange has been carried out, proceeding from the minimal average excess temperatures and concentration of harmful substances (toluene) in pump working zone as well as the minimal mean square deviations of these values from average magnitudes.

Keywords: *toluene, concentration of harmful substances, alternative schemes of removal of the air polluted by harmful substances, the optimal scheme of air exchange*

Введение. Определить концентрацию вредных веществ в рабочей зоне теоретическим расчетом пока не представляется возможным вследствие многих переменных факторов. С помощью натуральных исследований выявить истинную картину распределения вредностей очень затруднительно, а зачастую и невозможно, так как для проведения натуральных исследований мы почти лишены возможности варьировать различными схемами организации воздухообмена, направлением движения воздушных потоков.

При моделировании процессов вентиляции необходимо равенство критериев подобия в модели и натуре [1]. Нами рассматривался стационарный изобарический процесс, который моделировался лишь в теплый период года, когда условия труда самые неблагоприятные.

Модель насосной (см. рис.) имела следующие размеры: длина 1200 мм, ширина 1200 мм и высота 760 мм. Покрытие, пол, торцевые и одна боковая стенка изготовлены из фанерных щитов общей толщиной 57 мм, внутри которых помещен пенополистирол для утепления. Одна боковая стенка имитировала остекление. Между оконными перегородками ($\delta=3$ мм), расположенными на расстоянии 15 мм друг от друга была натянута нихромовая проволока для регулирования теплопотерь при различных тепловых нагрузках.

При максимальных удельных теплоизбытках в натуре $0 - 30$ Вт/м³ напряжение составит $V=47$ В. Подача паров вредных веществ осуществлялась с помощью специальной

установки, которая состояла из воздуходувки с электродвигателем $N=1,4$ кВт, $n=1425$ об/мин, индикаторов расхода газа (ротаметров) типа РС-3а, стеклянной колбы и медных трубок с внутренним диаметром 4 мм. Вредные вещества поступали в модель через отверстия в медных трубках.

Причем, в первых насосах по ходу движения вредного вещества, было просверлено три отверстия $d=1,5$ мм, во-вторых – 7 отверстий $d=1,9$ мм, в-третьих – 11 отверстий $d=2,4$ мм. Расчет диаметров отверстий основывался на равномерном истечении вредного вещества из всех моделей насосов.

В качестве примеси к воздуху в основных экспериментах был выбран толуол, пары которого в 3,2 раза тяжелее воздуха. Подача воздуха осуществлялась на уровне рабочей зоны. При устройстве вентиляционных систем в модели соблюдались следующие условия однозначности:

- а) геометрическая конфигурация выходных отверстий;
- б) геометрическое расположение поверхностей, ограничивающих струю;
- в) направление струи в пространстве;
- г) распределение скоростей и температур во входном сечении.

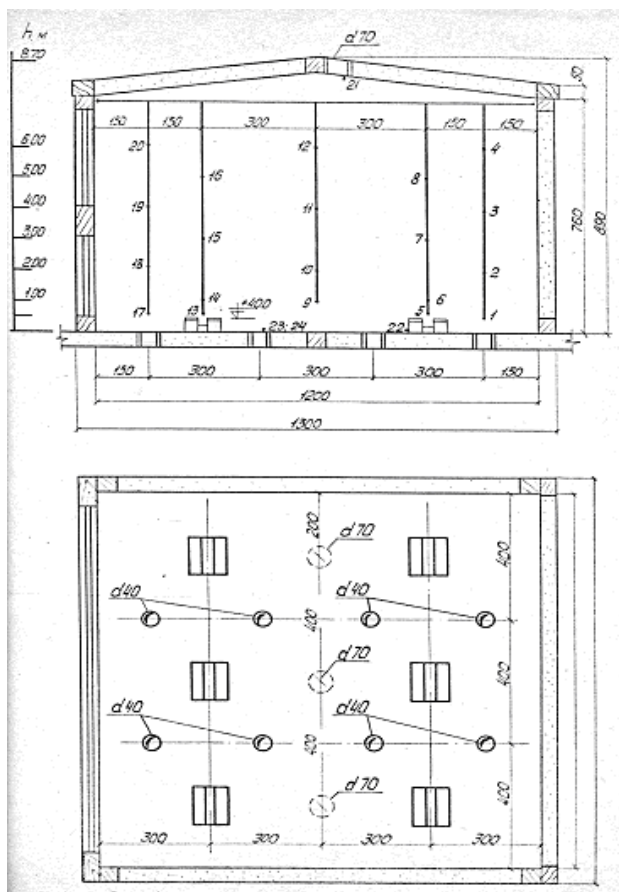


Рисунок. Модель насосной (разрез, план)

Каждая группа электронагревателей была снабжена трансформатором ЛАТР с широким диапазоном регулирования напряжения. Количество расходуемой электроэнергии фиксировалось зеркальными амперметрами и вольтметрами с классом точности 0,5.

Температура воздуха в приведенных экспериментах замерялась ртутными лабораторными термометрами с ценой деления $0,1$ °С и хромелькопелевыми термопарами. Для опытов было изготовлено и протарировано 50 штук термопар. Каждая термопара тарировалась отдельно. Термопары подключались к потенциометру ЭПП-09 МЗ.

Методом моделирования исследовались одиннадцать вариантных схем удаления загрязненного вредностями (толуол) воздуха при притоке в рабочую зону насосной.

Введем коэффициент α , характеризующий отношение количества воздуха, удаляемого из нижней зоны помещения (насосной) ко всему количеству удаляемого воздуха, т.е.

$$\alpha = \frac{L_{\text{снизу}}}{\sum L_B} \cdot$$

Описание схем сведено в таблицу.

Таблица

Схемы удаления воздуха

Номер варианта схемы	Количество удаляемого воздуха из нижней зоны, %	Количество удаляемого воздуха из верхней зоны, %	Коэффициент α
1	100	0	1
2	90	10	0,9
3	80	20	0,8
4	70	30	0,7
5	60	40	0,6
6	50	50	0,5
7	40	60	0,4
8	30	70	0,3
9	20	80	0,2
10	10	90	0,1
11	0	100	0

Эксперименты проводились при теплоизбытках от 0 до 30 Вт/м³. Воздухообмен менялся от 5 до 18 ч⁻¹. При кратности 5 ч⁻¹ общее количество воздуха в пересчете на модель составило 15,8 м³/ч, при кратности 18 ч⁻¹ - 56,9 м³/ч. Выбор оптимальной схемы воздухообмена производился, исходя из минимальных средних избыточных температур и концентраций вредных веществ (толуол) в рабочей зоне насосной и минимальных среднеквадратичных отклонений этих величин от средних.

Выводы. Распределение температур и концентраций подчиняется нормальному закону. Обработку экспериментальных данных производили по методу корреляционно-регрессионного анализа. Этот метод позволяет выявить существенные закономерности в более общем виде, элиминируя влияние случайных колебаний в зависимости от анализируемых факторов [2, 3].

Список литературы

1. Батурин В.В. Основы промышленной вентиляции. - М.: Профиздат, 1990. - 448 с.
2. Венецкий И.Г., Кильдишев Г.С. Теория вероятностей и математическая статистика. - М.: Статистика, 1975. - 264 с.
3. Вентцель Е. С., Овчаров Л. А. Теория вероятностей. - М.: Физматгиз, 1973. - 164 с.

Старцева Наталья Александровна – к.т.н., начальник управления магистратуры Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru. Тел. (473)2715321.

Колодяжный Сергей Александрович – к.т.н., доцент, проректор по учебно – воспитательной работе. E-mail: vgasupb@mail.ru. Тел. (473)2715321.

Сотникова Ксения Николаевна – к.т.н., ст. препод. кафедры теплогазоснабжения и нефтегазового дела Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: vgasupb@mail.ru. Тел. (473)2715321.

УДК 543.183

Г.В. Славинская, О.В. Куренкова

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННИКОВ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Показана необходимость глубокой очистки товарных ионообменников от органических веществ. Исследованы разные варианты кондиционирования ионитов. Контроль очистки ионитов проводился по оптической плотности промывных вод и регенератов. Иониты не выделяют примеси после трехкратной обработки растворами кислоты и щелочи и длительной отмывки водой. Контроль отмывки ионитов нужно проводить не по остаточной щелочности или кислотности, а спектрофотометрически при длине волны 205 нм в кюветах 100 мм.

Ключевые слова: ионообменники, мономеры, очистка, кислотно-щелочная обработка.

G.V. Slavinskaya, O.V. Kurenkova

CONDITIONING OF SYNTHETIC ION EXCHANGERS FOR FOOD AND ELECTRONIC INDUSTRY

The necessity of deep cleaning of commodity ion exchangers from organic substances has been shown. Different conditioning options of ionites have been investigated. Control of cleaning of ionites was carried out through the optical density of scrubbing waters and regenerators. Ionites do not emit impurity after triple processing by acid and alkali solutions and a long time cleaning by water. Control of ionites cleaning needs to be carried out not by the residual alkalinity or acidity, but spectrophotometrically with in the length of wave of 205 nanometers in ditches of 100 mm.

Keywords: ion exchangers, monomers, cleaning, acid-base processing.

Общие сведения. В пищевых производствах, а также в тепло- и атомной энергетике при получении особо чистой воды необходима предварительная подготовка ионообменников, которые используются для удаления органических веществ и глубокого обессоливания природных вод. Эта мера предпринимается для того, чтобы исключить вторичное загрязнение воды примесями, вымываемые из ионитов.

Эта проблема обсуждается в научной литературе не первый год [1, 2]. Особенно она обострилась, когда прецизионным производствам потребовалась ультрачистая воды. Выявлена нестойкость ионитов не только в растворах реагентов - регенерантов, но и в чистой воде [3].

Оказалось, что иониты, являясь водонерастворимыми объектами, тем не менее, выделяют в воду вещества, наличие которых обусловлено неполнотой прохождения основных реакций синтеза; протеканием наряду с ними побочных процессов; применением катализаторов, стабилизаторов, порообразователей.

Играет роль и качественный состав исходного сырья. Например, применяемый для синтеза полимерной матрицы стирол-дивинилбензолного сорбента технический дивинилбензол представляет собой смесь этилстирола, этилбензола, стирола, ксилола, диэтилбензола, содержащую лишь 40 % основного компонента [4]. Даже в случае применения высокочистых реагентов процесс получения ионитов неизбежно приводит к появлению в ней незаполимеризовавшихся олигомеров.

При синтезе пористых ионитов для регулирования соотношения агента и порообразователя применяют разнообразные вещества, среди которых гептан, декан, изооктан, технический бензин и др. соединения [5]. Наряду с этим следует учитывать, что органические примеси могут появляться также при хранении ионита в результате процессов деструкции [1].

Отмечается, что содержание органических примесей в поликонденсационных смолах выше, чем в полимеризационных, в анионитах – выше, чем в катионитах. В первом случае это объясняется трудностью регулирования процесса синтеза ввиду многообразия происходящих между мономерами реакций, во втором – более высокой органофильностью функциональных групп анионитов. Как правило, аниониты содержат в качестве функциональных групп углеводородный радикал, а функциональные группы катионитов носят ярко выраженный неорганический характер, которые не проявляют сродства к органическим примесям и экранируют углеводородную матрицу от доступа примесей.

В [6] исследование посвящено определению примесей, вымываемых из ионитов. Нашли, что из катионита вымывается больше примесей, чем из анионита. Примеси, вымываемые из катионита, в значительной мере поглощаются анионитами в процессе обессоливания воды. Таким образом, даже смолы ядерного класса, как, оказалось, выделяют в воду органические примеси.

Методом гель-хроматографии идентифицированы органические вещества, присутствующие в стирол-дивинильных смолах Амберлайт ХАД фирмы «Rohm and Haas». К ним относятся нафталин, алкилбензолы, стиролиндены, бифенил, бензойная кислота, углеводороды $C_8 - C_{24}$ и фталевые эфиры.

Известны данные о примесях, содержащиеся в отечественных полимеризационных и поликонденсационных смолах, полученные с применением объемных, колориметрических и спектральных методов, газожидкостной и тонкослойной хроматографии. Среди вымываемых из ионитов органических веществ обнаружены дивинилбензол (катионит КУ-2, анионит АВ-17); стирол (КУ-2, АВ-17, АВ-17чС); углеводороды, имеющие сульфогруппы (КУ-2) и стирольные группировки (КУ-2-12П, КУ-23); поверхностно-активные вещества (КУ-1); алкилбензол-сульфонаты (АВ-17); пиридин (анионит АВ-16); полиэтиленполиамины, эпихлоргидрин (аниониты АВ-16, ЭДЭ-10П); формальдегид (ЭДЭ-10П).

Кроме того показано, что в бензольных экстрактах из ионообменных смол КУ-2-8, КУ-2-8чС, АВ-17-8, АВ-17-8чС присутствуют несколько тяжелых углеводородов, среди которых идентифицирован бенз(а)пирен в следовых количествах. Отмечается, что иониты ядерного класса и марки чС при контакте с водой незначительно, но все же выделяют в нее вещества неорганического и органического характера. Многие авторы пришли к выводу, что не существует абсолютно чистых ионитов.

Подвижность органических молекул и ионов в микроканалах пространственной сетки полимера, как правило, низка. Иногда из-за стерических препятствий полимерный каркас вообще непроницаем для какой-либо молекулы, и она прочно удерживается в ячейках матрицы, образуя с ней включения типа клатратного комплекса.

Указанные факторы имеют существенное значение при кондиционировании ионитов. Общая природы взаимодействия ионообменных смол с органическими веществами, внесенными в сорбент, как в процессе его производства, так и при его эксплуатации, обуславливает взаимосвязь исследований, направленных на поиск новых методов очистки и регенерации сорбентов.

Было установлено, [7] что качество обессоленной воды ухудшают не только органические вещества, присутствующие в обессоленной воде, но и продукты деструкции ионообменных материалов, с которыми соприкасалась вода в процессе обработки. Так, в [7] обнаружили, что происходит изменение значений рН и удельной электропроводности воды.

Концентрированием примесей путем электроосмоса установили наличие в воде фрагментов ионообменных смол. Если после фильтра смешанного действия (ФСД)

содержание сульфокислот равно 20 ± 5 мкг/л, а аминов 25 ± 15 мкг/л, то после фильтров с индивидуальными ионитами катионитом КУ-2-8 и анионитом АВ-17-8 их больше: соответственно 58 ± 5 и 604 ± 15 мкг/л. Этот эксперимент подтвердил факт взаимного поглощения продуктов их деструкции в ФСД.

К сожалению, органоёмкость гелевых ионообменников невелика (по данным [8] она в 5-6 раз меньше ёмкости по минеральным ионам), и этот эффект весьма быстро исчезает.

Исследовалась [9] выщелачиваемость органических веществ при температуре 50°C . Она происходила при контакте анионита с обессоленной особо чистой водой, содержащей 100 мкг/л общего органического углерода (ООУ). Основным, вымытым из ионитов компонентом, был триметиламин $\sim 50\%$ от количества ООУ, а также метанол. Выщелачиваемые вещества имели молекулярную массу от 5 до 10 тыс. Получены также 3 низкомолекулярных соединения неизвестного состава. Отщепление функциональных групп анионитов в результате деструкции зафиксировано также в [10].

Процесс очистки ионита весьма трудоемок и длителен: авторы [11] из практического опыта заключили, что для очистки от органики нужно провести 5 или более циклов, чтобы ионит пришел в равновесие с водой, которую он очищает.

Неожиданные и противоречащие общему мнению технологов результаты получены при кондиционировании ионитов [12]: при фильтровании особо чистой воды через гелевые и макропористые аниониты содержание органических веществ в фильтрате повысилось незначительно, в то время как из катионитов отечественного и зарубежного производства выделялось много примесей (считается, что имеет место обратная зависимость стойкости катионитов и анионитов в воде).

Экспериментально определен состав минеральных и органических веществ, вымываемых при длительной обработке катионообменных смол в работе [13]: 4-фенолсульфоновая кислота, 4-сульфобензойная кислота, сульфированные олигомеры на основе сульфированного полистирола. Эти примеси затем поглощаются анионитами, которые в технологической линейке обессоливания воды располагаются после катионитовых фильтров. Замечено, что повышение степени сшивки смол снижает поступление органических примесей в воду, а из макропористых аналогов их вымывается больше, чем из гелевых.

Обработка растворами минеральных солей (NaCl) или гидроксидов (NaOH, KOH) щелочных металлов, а также минеральными кислотами (HCl, HNO₃) в разной последовательности с промежуточными промывками обессоленной водой - наиболее часто применяемый прием кондиционирования товарных и работавших ионообменников.

Для кондиционирования иногда применяют достаточно жесткие методы воздействия на сорбент. Так, в [14] при получении воды, в которой предусмотрена повышенная степень очистки от органических веществ, подвергали ионообменные смолы обработке сжиженным CO₂, что позволило экстрагировать основное количество низкомолекулярных примесей с поверхности смол. Это метод рекомендован для применения в производстве полупроводников, в медицине, атомной энергетике и др.

Кондиционирование ионитов с помощью растворов 0,5 моль/л NH₄OH и HCl нашли весьма эффективной в [7]. Контроль извлекаемых из смол продуктов контролировали путем измерения площади спектра поглощения в диапазоне 230-270 нм.

Применяемые химические методы кондиционирования, на наш взгляд, можно сгруппировать по ряду признаков. Во-первых, по характеру используемых реагентов (органические или минеральные); во-вторых – с подогревом или в нормальных условиях; в-третьих - по объекту контроля: сам ионит, промывные воды, регенерирующий раствор.

Экспериментальная часть. Нами [15] исследовано влияние кратности попеременной обработки анионитов АВ-17-2П и АВ-17-10П растворами КОН и HCl на качество пропускаемой дистиллированной воды, которое оценивали по величиной оптической

плотности воды при $\lambda=205$ нм и длине кюветы 100 мм, а также перманганатной окисляемости промывных вод и регенератов.

Эксперимент проводили в динамических условиях следующим образом. Иониты, загруженные в стеклянные колонки на высоту 23,5 см (15 см^3) обрабатывали с линейной скоростью 10 м/ч последовательно растворами HCl и NaOH (0,5 н) с отмывкой дистиллированной водой. Объем пропускаемых растворов был кратен 10 объемам загрузки ионитов. Растворы после первого цикла обработки товарных образцов смол не исследовали. После второго цикла и последующих циклов измеряли в цилиндрических кюветах длиной 100 мм оптическую плотность (D_n) промывной воды и определяли ее перманганатную окисляемость. Оказалось, что окисляемость воды, прошедшей загрузку ионитов в колонке, и дистиллированной, мало отличаются. Однако величина ее оптической плотности в 3÷5 раз превышала оптическую плотность дистиллята (D_0). Это свидетельствует о том, что выделяемые ионитами органические вещества являются трудно окисляющимися, поэтому такой мягкой окислителем как перманганат калия их не разрушает.

На предприятиях часто рабочий цикл глубокого обессоливания воды прерывается. Поэтому представлялось интересным оценить качество фильтрата после пауз в работе разной длительности. С этой целью через образцы анионитов в ОН-форме пропускали в указанном выше режиме дистиллированную воду с величиной $D=0,066$ (оптическая длина кюветы 100 мм). Фильтрат отбирали фракциями по 16 приведенных объемов в объемах загрузки и измеряли параметр D (длина волны 205 нм) на спектрофотометре СФ-16.

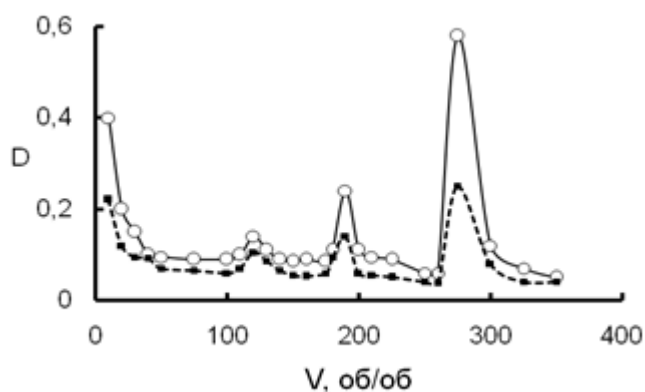


Рисунок. Изменение оптической плотности дистиллированной воды при ее пропускании через аниониты АВ-17-2П (1) и АВ-17-10П (2)

Оказалось, что во время остановки потока воды через колонки оба образца анионитов выделяют в воду органические вещества, причем пористый анионит АВ-17-10П отдает в воду органических компонентов в 1,5-2,0 раза больше, чем его менее сшитый аналог АВ-17-2П. Кроме того, анионит АВ-17-2П отмывается от примесей быстрее, чем сильно сшитый АВ-17-10П.

На рисунке показано, что для отмывки ионитов от примесей необходимо расходовать большие объемы воды, по крайней мере, около 100 приведенных объемов. Пики на кривой зависимости оптической плотности от объема пропущенной воды возникают после остановки фильтрования дистиллята через колонку. Паузы составили 3, 7 и 24 ч. После чего оптическая плотность возрастала пропорционально длительности перерыв в работе.

Для АВ-17-2П цифры оптической плотности составили ряд: 0,10 - 0,14 - 0,25;
для АВ-17-10П: 0,14 - 0,25 - 0,44.

Эти данные свидетельствуют о том, что двух циклов попеременной кислотной-щелочной обработки недостаточно для удаления примесей из товарных образцов ионитов.

В процессе обработки ионитов снимали также кривые отмывки загрузки от реагентов – кислоты и щелочи. Оказалось, что отмывка от регенерантов заканчивается

намного раньше, чем от органических загрязнений, определяемых величиной оптической плотности. Это значит, что реакция среды не может быть критерием окончания очистки ионитов от примесей, впрочем, как и перманганатная окисляемость.

Для более глубокой очистки аниониты обработали третий раз и тщательно отмыли дистиллированной водой до равенства ее оптической плотности на входе и выходе из колонки. Затраты составили 500 кратных объемов. После столь радикальной подготовки даже после 16-часовой паузы выброса из ионита примесей, поглощающих свет в данной области спектра (глубокий ультрафиолет), не обнаружили. То есть диффузия компонентов органической природы из сорбентов прекратилась. Этот факт нами принят за свидетельство окончания процесса кондиционирования анионитов.

Однако на эту процедуру было затрачено 50 экв. NaOH, 30 экв. HCl и 900 кратных объемов дистиллята в расчете на 1 л ионита. При использовании подготовленных таким образом сорбентов для обессоливания частично обессоленной воды оказалось, что аниониты не выделяют, а наоборот активно поглощают содержащиеся в ней органические вещества, при этом оптическая плотность снижается от 0,39 до 0,14 (AB-17-1П) и от 0,39 до 0,075 (AB-17-2П).

Аниониты после 3-х циклов обработки исследовали методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах ионитов, подвергнутых кондиционированию, отмечено снижение интенсивности полос поглощения метильно-метиленовых групп (уменьшилось поглощение в области 2920, 2850, 1470 см^{-1}) при одновременном усилении полос поглощения 2600 см^{-1} и 1374 см^{-1} , характеризующих колебания OH-групп, связанных с четвертичным азотом. При этом интенсивность полос поглощения, характеризующих матрицу ионитов, не изменилась (при 3400, 1600, 1445, 1420, 826, 754 и 700 см^{-1}). Отмечается лучшее разрешение полос поглощения в спектрах кондиционированных образцов.

В водоподготовке применяют способ очистки работавших ионитов от поглощенных из воды органических веществ гумусовой природы, который заключается в попеременной отмывке ионитов сощелочным раствором и раствором кислоты. Нами использован для обработки товарных образцов анионитов 1,7 моль/л раствор NaCl в 0,5 моль/л растворе NaOH. После отмывки от соли и щелочи загрузку обрабатывали раствором 0,5 моль/л HCl.

В данном эксперименте измеряли оптическую плотность не только промывной воды, но и регенератов ($D=225$ нм, кювета с оптической 100 мм). Оказалось, что сощелочной раствор более интенсивно удаляет примеси из ионитов, чем раствор кислоты. Причем отмывка заканчивается при расходе всего 10 приведенных объемов дистиллята. Кроме того, после таких действий аниониты даже после 17 ч выдерживания не выделяли в воду органические вещества.

Однако картина резко изменилась после перевода анионитов в рабочую, то есть OH-форму: оптическая плотность дистиллята после контакта с загрузкой возросла с 0,12 до 1,45. На отмывку затраты составили больше 100 приведенных объемов воды. После паузы 17 ч. Оптическая плотность возросла до 0,85, но оказался достаточным расход 30-35 кратных объемов воды для достижения равенства ($D_{\text{п}}=D_0$). То есть, пористые аниониты на стирольной матрице AB-17-2П и AB-17-10П в хлоридной форме в меньшей степени загрязняют воду, чем они же в OH-форме.

Выводы. Синтетические анионообменники на стирольной основе требуют проведения не менее трех циклов попеременной длительной обработки растворами кислоты и щелочи. Для более глубокой отмывки от мономеров и других побочных продуктов синтеза анионит нужно переводить в OH-форму.

В процессе регенерации анионитов критерием окончания обработки растворами щелочи должно быть не только определение остаточной щелочности воды, а величина ее оптической плотности в сопоставлении с этим показателем для воды, подаваемой в фильтр.

После остановки фильтра первые объемы обессоливаемой воды, как содержащие продукты деструкции ионитов, необходимо сбросить в канализацию или в резервную емкость для приготовления, например, регенерирующих растворов реагентов.

Список литературы

1. Графова И.А., Мельник Л.А., Пенкало И.И. Глубокая очистка ионитов, используемых в процессах водоподготовки // Химия и технология воды. -1992. -14, № 3. - С. 185-199.
2. Мельник Л.А., Графова И.А., Пенкало И.И. Очистка анионита АВ-17 от органических веществ // Химия и технология воды. - 1990. - 12, № 8. - С. 741-743.
3. Мазо А.А., Грановская Г.Л., Славинская Г.В. К вопросу о старении ионитов // Проблемы получения особо чистой воды. - Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. - 1971. - С. 65-69.
4. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. - М.: Химия, 1980. - 271 с.
5. Бруцкус Т.К., Уварова Э.А., Завадовская А.С. Пористая структура сополимера стирола с дивинилбензолом, синтезированного с применением различных порообразователей // Пластмассы. - 1989. - № 8. - С. 68-70.
6. Замбровская Е.В., Беляев И.А., Щеглов Л.Л. Исследование примесей, выделяемых из чистых форм ионитов // Химия и технология воды. - 1990. - 12, № 19. - С. 931-934.
7. Москвин Л.Н., Годон Л.А., Епимахова Л.В. Определение продуктов деструкции ионообменных смол в высокочистой воде // Высокочистые вещества. - 1988. - № 3. - С. 164-167.
8. Прохорова А.М. Технологические показатели сильноосновного анионита АВ-17 при обессоливании воды. - М.: ВТИ ОрГРЭС. - 1963. - 25 с.
9. Фундаментальные исследования получения особочистой воды. Выщелачиваемость из сильноосновных анионообменных смол. Fundamental study on the production of ultrapure water / VI. Leachables from strong base anion exchange resins / Agui Wataru / Югаоаку=J. Jap. Oil Chem. Soc. - 1990. - 39, N 5. - С. 307-313.
10. Scholz L. Ionenaustauscher in der Trinkwasseraufbereitung // Schriften. Ver. Wasser, Boden und Lufthyg. - 1989. - N. 81. - S. 125-131.
11. Fisher S., Otten G. What Really Happensto Organics in the Water treatment System // Proc. 46th. Lit. Water Conf. Pittsburgh. Pa, Nov., 4-7. - 1985. - Pittsburgh. - P. A. s.a. - P. 18-24.
12. Сальников М.А., Беляев И.А., Замбровская Е.В. Исследование качества ионитов, используемых в производстве деионизованной воды // Электронная промышленность. - 1991, № 4. - С. 60-61.
13. Милюкин М.В., Ткачук Т.М., Кармазина Т.В. Идентификация органических соединений, вымываемых из некоторых сорбентов // Междунар. науч.-техн. конф. "Экол. хим. пр-в: сб. тез. докл., Северодонецк, 4-7 окт., 1994. - Северодонецк, 1994. - С. 33-34.
14. Matsuzaki H., Kubota M., Ebara K. Apparatus for producing ultra-pure water by ion exchange resin. Пат. США. Оpubл. 06.10.87.
15. Славинская Г.В., Щедрина В.Б. Очистка товарных пористых анионитов от органических веществ. IV Всесоюз. науч.- техн. совещание «Современные аспекты синтеза и производства ионообменных материалов». - Черкассы. - 25-27 сент. 1990 г. - С. 110-112.

Славинская Галина Владимировна - д.х.н., проф. кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: slavgv@rambler.ru. Тел. (473)2369350.

Куренкова Ольга Валерьевна - к.х.н., ст. препод. кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: kovov84@mail.ru. Тел. (473)2369350.

УДК 699.8

А.М. Чуйков

СВОЕВРЕМЕННОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В ВОЗДУХЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОМОЩЬЮ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ

Изучены возможности использования газоанализатора для своевременного обнаружения токсикантов при производстве и эксплуатации строительных материалов из полимерных композитов

Ключевые слова: *газоанализатор, интеллектуальная мультисенсорная система контроля и оценки уровня токсичности воздушной среды, токсичность, строительные материалы*

А.М. Chuykov

TIMELY DETECTION AND IDENTIFICATION OF FLYING COMPONENTS IN AIR DURING PROCESSING THE POLYMERIC COMPOSITES BY MEANS OF MULTISENSOR SYSTEM

Possibilities of a gas analyzer application for timely detection of toxicants during the production and operation of building materials from polymeric composites have been studied

Keywords: *gas analyzer, intelligent multitouch monitoring system for the estimate, of the level of toxicity of the air environment, toxicity, building materials*

Введение. В настоящее время комплекс производства и использования отделочных и строительных материалов является одной из ведущих отраслей экономики России. Производство этих материалов связано с переработкой и синтезом полимерных веществ. Обеспечение безопасной эксплуатации в данной отрасли является важной и актуальной задачей. Все это диктует необходимость повышения и обеспечения требуемого уровня экологической и пожарной безопасности строительных материалов при их эксплуатации и переработке [1].

Традиционно пожаровзрывоопасность строительных материалов оценивают путем сравнения их состава с ПДК выделяющихся газообразных веществ. Первостепенное значение имеет класс опасности, состав вредных веществ и их количественное содержание. И здесь особое внимание необходимо уделить строительным материалам на полимерной основе.

Современный период развития жилищно-коммунального строительства характеризуется сближением отечественных и зарубежных требований к качеству выполняемых работ, ростом запросов потребителей к экологии зданий и помещений, к комфортности проживания в них, повышению требований к пожаровзрывобезопасному производству строительных материалов на полимерной основе.

Все это диктует необходимость повышения и обеспечения требуемого уровня экологической и пожарной безопасности строительных материалов при их эксплуатации и переработке. Миграция токсичных веществ из полимерных материалов происходит вследствие их химической деструкции и в связи с недостаточной экологической чистотой исходного сырья, нарушением технологии их производства или использованием не по назначению.

Уровень выделения газообразных токсичных веществ заметно увеличивается при повышении температуры на поверхности полимерных материалов и относительной влажности воздуха в помещении.

Комплекс производства и использования отделочных и строительных материалов является одной из ведущих отраслей экономики России. Производство этих материалов связано с переработкой и синтезом полимерных веществ. Обеспечение безопасной эксплуатации в данной отрасли является важной и актуальной задачей. Все это диктует необходимость повышения и поддержания требуемого уровня экологической и пожарной безопасности строительных материалов при их эксплуатации и переработке [1].

Экспериментальная часть. Целью данной работы является разработка интеллектуальной мультисенсорной системы контроля и оценки уровня токсичности воздушной среды при производстве и эксплуатации полимерных композитов различной структуры, выполненных из ДВП, ДСП, ПВХ линолеума, различного рода отделочных материалов на основе винилхлорида (сайдинг), ПВА, вспененного ПС и многих других, способных привести к изменению пожароопасной обстановки на объекте.

Практически все полимерные строительные и отделочные материалы, созданные на основе низкомолекулярных соединений, в процессе эксплуатации способны выделять токсичные летучие компоненты, которые при длительном воздействии могут неблагоприятно влиять на живые организмы.

Миграция токсичных веществ из полимерных материалов происходит вследствие их химической деструкции и в связи с недостаточной экологической чистотой исходного сырья, нарушением технологии их производства или использованием не по назначению. Уровень выделения газообразных токсичных веществ заметно увеличивается при повышении температуры на поверхности полимерных материалов и относительной влажности воздуха в помещении.

Выделение газообразных токсичных веществ в результате горения полимерных строительных материалов весьма серьезный опасный фактор, связанный с их использованием. Достаточно указать, что термическое разложение при горении 1 кг полимерного материала дает столько газообразных токсичных веществ, что их достаточно для отравления воздуха в помещении объемом 2000 м³. У человека, находящегося в таком помещении, через 10—15 мин. возникает тяжелое отравление или даже возможно гибель.

Продуктами горения полимерных материалов являются такие токсичные вещества, как формальдегид, хлористый водород, оксид углерода и др. При горении пенопластов выделяется весьма опасный газ - фосген, при термическом разложении пенополистирола - цианистый водород, газообразный стирол и другие не менее опасные продукты.

Все это в совокупности обуславливает актуальность и практическую значимость создания инструмента для экспресс-определения токсичных газов, выделяемых строительными материалами. Для решения этой задачи оптимален газоанализатор.

Сферы возможности применения газоанализатора в задачах обеспечения безопасности объектов и населения являются:

1. Системы сверхранней пожарной сигнализации. Система функционирует по принципу аспирационного обнаружения летучих продуктов возгорания размерами 3-300 нм, образующихся на стадии нагрева изоляции электрооборудования. Технология обнаружения наноразмерных частиц продуктов нагрева позволит существенно (в десятки раз) уменьшить время обнаружения пожароопасной ситуации.

2. Быстрое тестирование безопасности новых материалов, продуктов их сгорания и составов для пожаротушения.

3. Обнаружение запахов во вредных условиях (радиация, отравляющие вещества, высокие температуры и т.п.).

В связи со сложностью распознавания образов значительно возрастают и требования по оперативности получения результатов и необходимости распознавания сразу нескольких

токсикантов, и возникает необходимость в применении методов математического моделирования для создания газоанализатора. Такой подход обеспечивает сокращение расходов на разработку системы.

Проведенный анализ существующих моделей систем обоняния позволил выбрать в качестве базовой модели, для создания устройства, позволяющего проводить неразрушающий анализ веществ и строительных материалов, многоуровневую нейронную модель, описывающую механизм работы обонятельной системы. Такой выбор обусловлен максимальной схожестью модели со своим биологическим аналогом и простотой и возможностью варьирования параметров программной реализации.

Результатом анализа газовой смеси является идентификация содержащихся в ней токсичных веществ. Естественно, что такой результат является текстовым, и для использования нейросети его необходимо закодировать. Для кодировки результатов анализа было принято решение о присвоении каждому токсиканту уникального кода, по которому при формировании итогового отчета можно было бы восстановить текстовое представление выходных данных. При этом используется принцип увеличения расстояния между токсикантами, т.е. присваивать веществам не порядковые номера, а числовые значения, стоящие далеко друг от друга. Код каждого вещества является уникальным числовым идентификатором токсиканта, по которому происходит поиск в базе данных соответствующих характеристик вещества для формирования итогового отчета, содержащего результаты анализа газовой смеси. Код токсиканта задается в соответствии с алгоритмом индексирования в момент добавления данного вещества в базу данных «Токсикант». Этот параметр является постоянной величиной и при изменении остальных характеристик токсиканта (обучающей выборки и основных сведений) остается прежним [2].

Проведенный анализ существующих моделей систем обоняния позволил выбрать в качестве базовой модели для создания устройства, позволяющего проводить неразрушающий анализ веществ и строительных материалов, многоуровневую нейронную модель, описывающую механизм работы обонятельной системы. Такой выбор обусловлен максимальной схожестью модели со своим биологическим аналогом и простотой и возможностью варьирования параметров программной реализации. Мультисенсорная система в классическом варианте (рисунок) представляет собой набор из N газовых сенсоров $S_{1...N}$, на которые воздействует анализируемая газовая среда, представляемая вектором \bar{X} , каждый из m элементов вектора соответствует концентрации каждого газа, входящего в состав смеси. Данные, получаемые набором сенсоров, представлены вектором \bar{Y} , вектор \bar{G} обозначает результат измерений, полученный с помощью модели M [3].

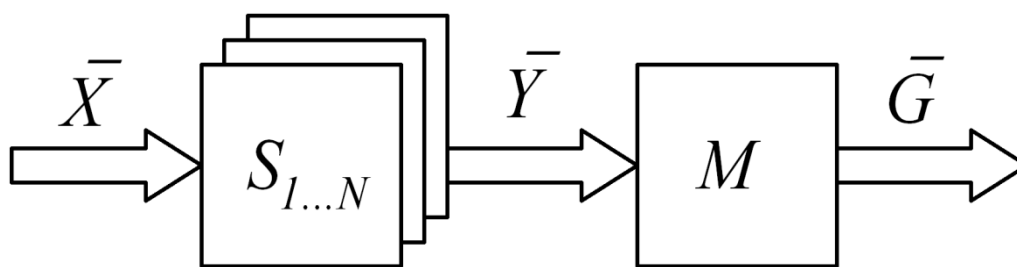


Рис. 1. Схема модели интеллектуального газоанализатора

Сигналы пьезосенсоров, зависящие от их чувствительности и концентрации анализируемого вещества, группируются системой сбора и передачи информации во второй подсистеме модели. Для многоканальной регистрации сигналов пьезосенсоров в газоанализаторе и последующей передаче полученных данных в персональный компьютер использовали программируемую логическую интегральную схему ПЛИС.

Такое решение позволило создать малогабаритную высокоинтегрированную систему сбора данных с гибкой структурой, поддерживающую функцию внутрисхемного программирования. Выходной сигнал газоанализатора обрабатывается в третьей подсистеме модели, который располагается уже в ПК. Третья подсистема модели в газоанализаторе представлена многослойной нейронной сетью (МНС) способной обучаться по методу обратного

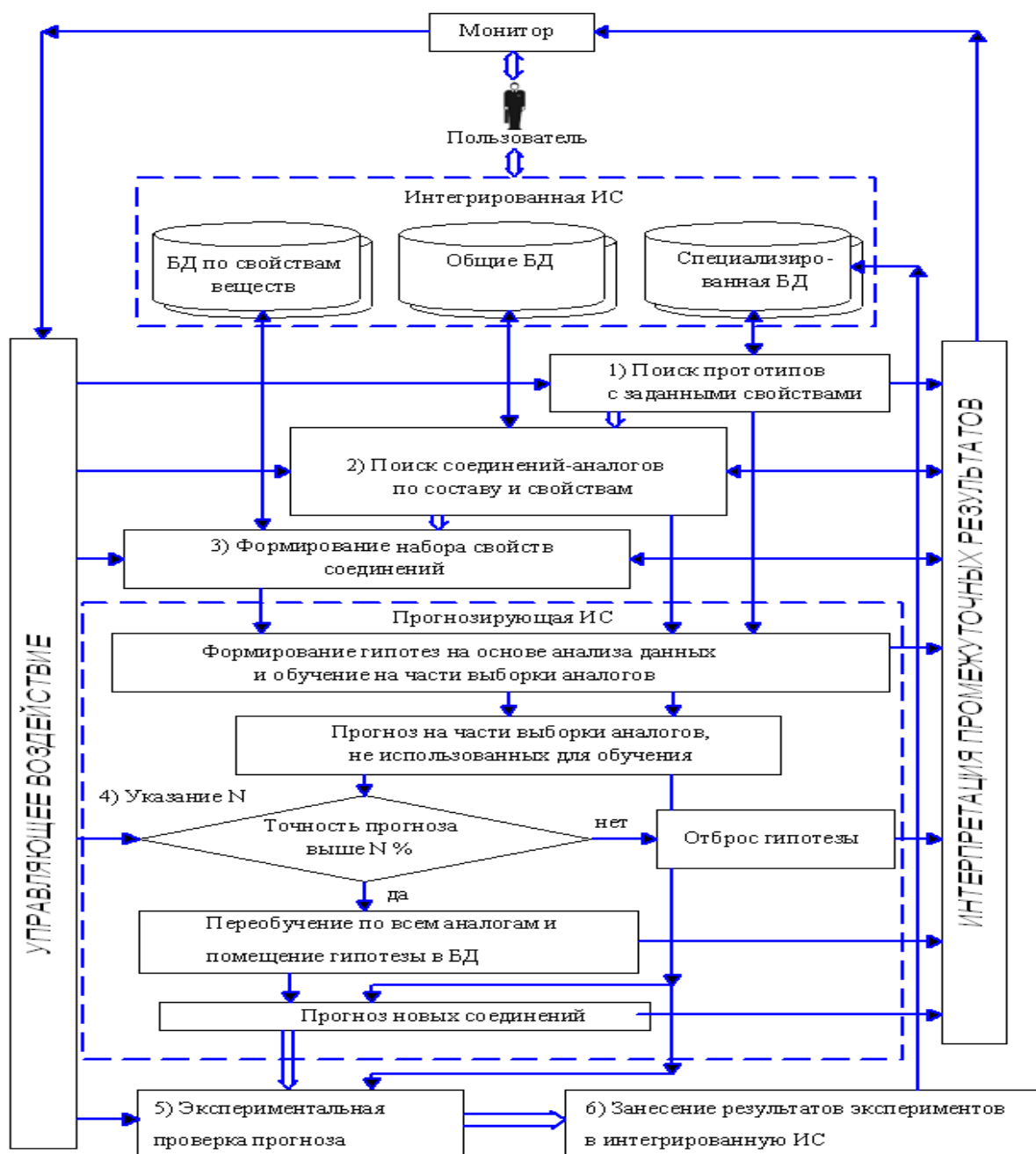


Рис. 2. Функциональная схема организации и проведения контроля и оценки воздушной среды при производстве и эксплуатации строительных материалов с применением интеллектуальной системы сенсоров

распространения ошибки (backpropagation). Элементами такой сети являются нейроны, которые в зависимости от суммарного воздействия входных сигналов могут возбуждаться или тормозиться. В результате этого процесса формируется конкретный выходной сигнал. Каждый сигнал, поступающий по дендритам нервной клетки, характеризуется

возбуждающей или тормозящей способностью, то есть обладает некоторым отрицательным или положительным весом. При достижении нейроном определенного порогового значения уровня возбуждения происходит его активизация, и по аксону передается сигнал другим элементам сети, которые образуют взаимосвязанный последовательный ряд слоев.

Суммарный сигнал газоанализатора включает набор следующих трех параметров: максимальный частотный сигнал пьезосенсора за время анализа Δf_{\max} (сигнал пьезосенсора к анализируемой пробе), время достижения τ_{\max} величины сигнала сенсора Δf_{\max} , площадь $S_{\Delta y}$ фигуры, ограниченной функцией $\Delta f = \xi(\tau)$ и осями $O\Delta f$ и $O\tau$.

Искусственная нейронная сеть построена по известному алгоритму на примере сорбции токсикантов.

Таким образом, входной сигнал нейросети представляет собой вектор значений, число которых равно количеству сенсоров устройства, а выход сети – число, представляющее собой значение кода токсиканта. В связи с этим число нейронов входного и выходного слоев ИНС: во входном слое будет содержаться количество нейронов, идентичное количеству пьезосенсоров с учетом момента времени снятия сигнала $(n+1)$, в выходном слое будет содержаться один нейрон, выход которого – код вещества.

Созданная измерительная система со своими функциональными возможностями, дает нам полное право говорить о целесообразности ее применения, для мониторинга и контроля пожаровзрывоопасности окружающей среды в процессе производства и эксплуатации строительных материалов на полимерной основе, поскольку анализатор не пассивно отражает информацию о воздействии анализируемой среды, а проводит процесс самонастройки на данный анализит, компенсирует неточность поступающей информации и выдает результат. Кроме того, следует отметить быстроту проводимого анализа, а также малогабаритность измерительной системы.

Список литературы

1. Арутюнов В.О. Электрические измерительные приборы и измерения. - Л.: Госэнергоиздат, 1958. - 248 с.
2. Калач А.В., Журавлева Е.В., Рыжков В.В. Мультисенсорная система "электронный нос". Часть 2. Сбор, обработка и анализ сигналов // Диагностика. Контроль. - 2006, № 1.
3. Калач А.В. Пьезосенсоры в мониторинге окружающей среды // Экологические системы и приборы. - 2004. - № 10. - С. 8 - 11.

Чуйков А.М. - начальник кафедры химии и процессов горения ФГБОУ ВПО Воронежский институт ГПС МЧС России. E-mail: Malviktp@gmail.com. Тел. 89204023859

О.В. Куренкова

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Широкое применение поверхностно-активных веществ в промышленности и быту и низкий уровень очистки сточных вод привели к появлению опасных для здоровья ПАВ в источниках питьевого снабжения городов. В работе освещены методы определения этих веществ.

Ключевые слова: ПАВ, жидкостная экстракция, ВЭЖХ, спектрофотометрия, спектроскопии протонного магнитного резонанса

O.V. Kurenkova

METHODS OF DEFINITION OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES IN NATURAL WATER AND SEWAGE

The wide application of surface-active substances in the industry and people life and the low level of the sewage treatment led to the appearance of PAV in the sources of drinking water supply of cities. In the present paper, methods of definition of these substances have been discussed.

Keywords: surface active substances, liquid extraction spectrophotometry, spectroscopy of proton magnetic resonance.

Введение. Большинство способов определения содержания ионных ПАВ основано на применении методов двухфазного титрования. Поскольку они являются «базовыми» методами, то требуют использования хлорированных растворителей, в связи с чем их точность недостаточна, а конечная точка титрования у разных химиков-аналитиков может оказаться разной. Для решения этой проблемы предлагается использовать фотометрический контроль конечной точки титрования [1], либо определять ее с помощью ионоселективных электродов [2].

Промышленные способы анализа стали более достоверными с выходом нескольких современных сборников эталонных ИК-спектров [3], и алкилбензолсульфонатов в частности [4], предназначенных для идентификации незнакомых соединений. Значительно возросло и использование спектроскопии ядерного магнитного резонанса [5], других передовых ионизационных методов, таких как «бомбардировка быстрыми атомами», электрораспыление, ионизация пучком элементарных частиц [6].

Методы анализа анионных ПАВ (АПАВ) основаны на их физико-химических и химических свойствах. Эти методы можно разделить на общие, основанные на свойствах, характерных для ПАВ вообще, и специальные, то есть те, в которых использованы особенности, присущие именно анионным ПАВ.

Из общих следует отметить метод определения пенообразования веществ, который дает очень приблизительное представление о концентрации вещества в растворе, так как способность образовывать пену зависит от многих факторов и присуща разным по химической структуре АПАВ в неодинаковой степени. Пенообразование не является также линейной функцией концентрации ПАВ [7].

Для определения концентрации АПАВ в растворе можно использовать также измерение поверхностного натяжения. Этот метод значительно точнее, чем предыдущий, хотя больше подходит для малоконцентрированных растворов, поскольку линейная зависимость величины, характеризующей поверхностное натяжение, от концентрации вещества нарушается при возрастании последней.

Для измерения поверхностного натяжения чаще всего пользуются сравнительно простым методом отрыва кольца (пластинки). Кольцо из никелевой или платиновой проволоки опускают на поверхность жидкости, а затем поднимают его, одновременно измеряя с помощью торсионных весов прилагаемую для этого силу. Затем, зная размеры и массу кольца, определяют поверхностное натяжение жидкости [8].

Этот метод не очень точен, так же как и весьма распространенный метод счета капель или, как его еще называют, метод сталагмометра.

Последний основывается на том, что масса падающей капли тем больше, чем выше поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом. Для определения массы капли считают число капель, вытекающих из сталагмометра определенного объема. Зная плотность жидкости, узнают массу капли.

Массу капель можно установить также путем непосредственного взвешивания. Определив массу капли, рассчитывают поверхностное натяжение жидкости. С большей точностью поверхностное натяжение можно измерить методом наибольшего давления пузырьков. Метод же капиллярного поднятия, по-видимому, не пригоден для измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ. К общим методам определения АПАВ относится также полярографический [9].

Экстракция с хлороформом. Из специальных химических методов анализа АПАВ наиболее известен метод экстракции хлороформом комплексного соединения АПАВ с метиленовым синим [10]. Этот метод очень широко применяется при исследовании биоразложения АПАВ в сточных водах. Он позволяет выявлять АПАВ при концентрации 0,01-0,8 мг/мл; точность определения составляет 2 %.

Метод довольно чувствителен, весьма прост в выполнении. Метод основан на реакции макроаниона АПАВ с катионом метиленового синего в кислом водном растворе: $RSO_3^- + MC^+ \rightarrow RSO_3MC$. В результате реакции образуется комплексное соединение синего цвета, растворяющееся в хлороформе и других органических растворителях. Построив градуировочную кривую, отражающую зависимость интенсивности окраски хлороформного раствора от концентрации в нем АПАВ, определяют концентрацию АПАВ в исследуемом растворе.

Кроме метиленового синего, для определения АПАВ рекомендуют применять метиленовый зеленый, который менее чувствителен к примесям [11]. Для анализа сильно разбавленных растворов АПАВ можно использовать краситель азури А, который образует с поверхностно-активными веществами очень интенсивно окрашенные соединения [11], причем чувствительность метода довольно высокая и позволяет определять до 0,02 мг/л АПАВ.

Применяют также спектрофотометрическое определение ПАВ [12], фотометрическое определение ПАВ в виде разнолигандных комплексов металл — краситель — ПАВ [13]. Метод основан на способности ПАВ влиять на комплексообразование органических реагентов с ионами металлов. Введение ПАВ в растворы, содержащие окрашенные комплексы ионов металлов с органическими аналитическими реагентами, приводит к повышению интенсивности окраски комплексов. Наиболее эффективно при этом применение красителей трифенилметанового ряда.

Существенное повышение надежности определения микроколичеств ПАВ в промышленных и природных водах на практике достигается путем предварительного разделения и концентрирования различных ПАВ из анализируемых растворов. При этом более эффективным приемом является разделение ПАВ на ионитах [14].

Титриметрические методы анализа. Следующую группу методов составляют титриметрические, среди которых наибольшее распространение получил метод двухфазного титрования [15]. Титрование проводят в присутствии фазы органического растворителя — хлороформа или дихлорэтана. В качестве титрантов при определении содержания анионных ПАВ используют растворы катионных ПАВ (КПАВ) [16] или хлорид тетрафенилфосфония, а при определении содержания КПАВ — анионные ПАВ [16]. В качестве индикаторов используют красители, образующие с ионами титранта окрашенные ассоциаты, которые извлекают неполярными растворителями.

Следует отметить, что чувствительность титриметрических методов несколько ниже фотометрических методов определения ПАВ, а селективность так же мала, как и экстракционно-фотометрических. Известен также метод титриметрического определения ионных ПАВ в водных растворах, когда точку эквивалентности устанавливают потенциометрическим, кондуктометрическим способами или с помощью адсорбционных индикаторов. Применение при этом титрантов аналогично методу двухфазного титрования.

Электрохимические методы определения ПАВ. В последние годы широкое развитие получили электрохимические методы определения ПАВ и, в частности, потенциометрические с использованием электродов, селективных к ионам ПАВ [17].

Потенциометрия с ионоселективными электродами (ИСЭ) является перспективным простым, экспрессным, доступным и дешевым методом определения поверхностно-активных веществ. Но с помощью таких электродов возможно определение лишь суммарного содержания ПАВ в различных объектах - природных и сточных водах, технологических растворах промышленных предприятий и заводов, косметических, моющих и дезинфицирующих средствах.

Модифицирование мембранной поверхности ИСЭ молекулярными ситами приводит к повышению селективности ПАВ-сенсоров. Применение модифицированных электродов имеет ограничения. При этом возможно определение только одного из исследуемых веществ в многокомпонентных смесях лишь при определенных массовых соотношениях гомологов алкилсульфатов натрия. Для решения задачи отдельного определения анионных поверхностно-активных веществ в различных соотношениях и концентрациях использован перспективный мультисенсорный подход [18].

Оптические методы. В настоящее время широко используют методы определения ПАВ с помощью атомной адсорбции и пламенной фотометрии, которые основаны на образовании разнолигандных комплексных соединений в системе ион металла – реагент - ПАВ, с последующим их извлечением неполярным органическим растворителем и дальнейшим пламенно-фотометрическим или атомно-адсорбционным определением металла в полученном экстракте. Концентрацию ПАВ в пробе находят, определяя содержание металла в экстракте. Селективность методов невысокая, и на результаты определения влияет большое число органических и неорганических ионов. Природные ПАВ определяют спектрофотометрически [19].

В [20] предложен флуоресцентный метод прямого определения в природных водах микроколичеств катионных ПАВ в присутствии трилона Б в природных водах. Предел обнаружения составляет 0,027 мкг/мл для цетилпиридиния хлорида и 0,024 мг/л для этония.

Хроматографические и спектральные методы. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) является очень полезным инструментом для характеристики соединений, входящих в состав анионных ПАВ [21]. Алкилсульфаты и алкилэфирсульфаты исследуются методом газовой хроматографии [22]. Наличие ароматического кольца дает возможность применить УФ-спектроскопию.

В последнее время широко используются спектральные методы анализа анионных ПАВ. ИК-спектроскопия была признана эффективной для исследования анионных ПАВ в общем [3], и алкилбензолсульфонатов - в частности [4]. Обычно для характеристики используются следующие

полосы поглощения: 1100-1250 cm^{-1} - для С-О-С, Ф-О-С и С-ОН; 1680-1720 cm^{-1} - для карбоновых кислот; 1550-1650 cm^{-1} - для солей карбоновых кислот; 1213-1245 cm^{-1} и 1010-1040 cm^{-1} - для сульфатов и 1335-1375 и 1165-1195 cm^{-1} - для сульфонов. Спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР) также интенсивно используется для анализа ПАВ [23].

Список литературы

1. Hendry J.B.M., Hockings A.J. - *Analyst*. - 1986. - V. 111. - P. 1431.
2. ASTM D5079-90. - American Society for Testing and Materials. - West Conshohocken, PA.
3. Brezinski D.R. *An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry*. - 1991. - Federation of Societies for Coatings Technology. - Blue Bell, PA.
4. Mueller K., Noffz D. - *Tenside*. - 1965. - V. 2. - P. 68.
5. Carminati G., Cavalli F., Buosi F. - *J. Am. Oil Chem. Soc.* - 1988. - V. 65. - P. 699.
6. Cullum D.C. *Introduction to Surfactant Analysis*. - 1994. - Blackie Academic & Professional, Glasgow G642 NZ, UK.
7. Ставская С.С. Биологическое разрушение анионных ПАВ. - Киев: Наук. думка, 1981.
8. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. - М.: Высш. шк., 1973. - 208 с.
9. Дорогова А.И., Лурье Ю.Ю., Дедков Ю.М. Определение синтетических поверхностно-активных веществ в водах. - В кн.: Методы анализа природных и сточных вод. - М.: Наука, 1977. - С. 232-243.
10. Ломоносов С.А., Овеченко И.Т., Диброва А.К. Определение поверхностно-активных веществ в сточных водах производств вязкозных волокон. - М.: НИИТЭХим. - 1988. - 80 с.
11. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. - М.: Химия, 1975. - 200 с.
12. Жебентяев А.И. Спектрофотометрическое определение токсичных поверхностно-активных веществ в воде // Гигиена и санитария. - 1981, № 10. - С. 67-68.
13. Тананайко М.М., Высоцкая Т.И. Фотометрическое определение сульфонола и додецилсульфата натрия // Завод. лаборат. - 1984. - № 12. - С. 3-4.
14. Saito T. Analysis of traces of surfactants in water with anion-exchange resin and polymeric adsorbent // *Fresenius J. Anal. Chem.* - 1982. - 312, № 6. - P. 533-535.
15. Tsubouchi M., Yamamoto Y. Determination of anionic surfactants in presence of cationic surfactants by two-phase titration // *Anal. Chem.* - 1983. - 55, № 3. - P. 583-584.
16. Braun A., Czajkowska B. O ilosciowym oznaczaniu kationowych zwiazkow powierzchniowo czynnych metoda dwufazowego miareczkowania // *Bull. inform. Barwn. Srodk. Pomocn.* - 1981. - 225, № 3. - S. 72-76.
17. Davis S.S., Olejnic O. The determination of the long-chain quaternary ammonium species with an ion-selective electrode based on cetyltrimethylammonium ion pair // *Anal. chim. acta.* - 1981. - 132, № 5. - P. 51-58.
18. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Пер. с англ. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. - 528 с.
19. Славинская Г.В., Кузнецова Н.С., Зеленева Л.А. Анализ работы установок ионообменного обессоливания природных вод // Межвуз. сб. науч. трудов: Теория и практика сорбционных процессов. - Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. - 1983. - Вып. 16. - С. 101-105.
20. Пилипенко А.Т., Шевченко Т.П. Флуоресцентные методы определения катионных и анионных поверхностно-активных веществ в природных водах //

Всесоюз. симпозиум «Биотехнологические и химические методы охраны окружающей среды». - Тез. докл. - 1-3 ноября 1986 г., Самарканд. - С. 162.

21. Schmitt T.M. Analysis of Surfactants, Surfactants Science Series; Marcel Dekker: New York, NY. - 1992. - Vol. 40.

22. Ланге К.Р. ПАВ. Синтез, свойства, анализ, применение. - 2004. - 185 с.

23. Cross, J. (Ed.), Anionic Surfactants-Chemical Analysis, Surfactants Science Series; Marcel Dekker: New York, NY. - 1977. - Vol. 8.

Куренкова Ольга Валерьевна - к.х.н., ст. препод. кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: kovov84@mail.ru.

УДК 331.534

В.С. Тюляков, А.Ю. Попова

ОПАСНОСТИ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАБОТНИКА С МАТЕРИАЛАМИ, ВЕЩЕСТВАМИ И МЕРЫ ЕГО ЗАЩИТЫ

Рассмотрены мероприятия по безопасности и гигиене труда; устранение или уменьшение образования вредных веществ в источнике их образования заменой используемых материалов, изменением технологических процессов, модернизацией или заменой оборудования, использованием других защитных мероприятий. Всё это показано на примере использования диоксида кремния и силикатов.

Ключевые слова: *работник, опасность, средства защиты, личная гигиена, производство, материалы, оборудование, технология, карбид кремния, силикаты*

V.S. Tyulyakov, A.Y. Popova

THE DANGERS ARISING DURING THE INTERACTION OF A WORKER WITH MATERIALS AND SUBSTANCES AND THE MEASURES OF HIS/HER PROTECTION

In the present paper following questions are considered: the actions for safety and occupational health; elimination or reduction of formation of harmful substances in a source of their generation by the replacement of used materials, by the development of technological processes, by the modernization or replacement of equipment, as well as by the application of other protective measures. All above mentioned measures have been shown by the example of the use of dioxide of silicon and silicates.

Keywords: *worker, danger, means of protection, personal hygiene, production, materials, equipment, technology, silicon carbide, silicates*

Введение. Безопасность и гигиена труда на производстве включают комплекс мероприятий и методов, направленных на устранение вредных веществ и материалов из производственной среды и на уменьшение уровня их воздействия. Конечной целью этих мероприятий является предотвращение последствий вредного воздействия на здоровье трудящихся.

Выявление производственных опасностей заключается в поиске потенциально вредных веществ и материалов и последствий их воздействия на здоровье работающих. Оценка производственных опасностей включает установление степени и условий воздействия, а также сравнение этих данных и связанных с ними нарушений состояния здоровья с принятыми нормативами.

Однако эти действия сами по себе не могут обеспечить здоровую производственную среду. Она не может быть создана только с помощью соответствующих оздоровительных мероприятий. Например, если признание самого факта, что диоксид кремния, оксид углерода или мышьяковистый водород являются вредными для здоровья и присутствуют в воздушной среде производственных помещениях в опасных концентрациях, то с помощью мероприятий по безопасности и гигиене труда этого можно добиться. Необходима не только разработка нормативов производственного воздействия, но и претворение их в жизнь.

Правильное выявление и тщательная оценка опасностей чрезвычайно важны и составляют основу для разработки соответствующих мероприятий. Следует также периодически проверять эффективность этих мероприятий с помощью контроля за состоянием воздушной среды. Здесь большую роль могли бы сыграть аттестация рабочих мест по условиям труда и сертификация работ по охране труда в организации.

Общие положения. Вначале необходимо изучить и выявить все возможные источники опасности для здоровья (производственные операции, способы хранения потенциально опасных веществ и материалов, транспортировку, потери, утечки и т.д.).

Несмотря на то, что каждый случай можно считать уникальным, существуют основные принципы безопасности и гигиены труда, которые можно применять в отдельности или в сочетании для большого числа производственных ситуаций. Для начала надо поставить следующие вопросы, ответы на которые укажут путь к наиболее приемлемым и целесообразным мерам безопасности и гигиены труда:

- 1) каковы потенциальные опасности, их источники и местонахождение?
- 2) можно ли устранить или полностью изолировать источники опасностей?
- 3) можно ли избежать существующей опасности или возможности её возникновения?
- 4) существует ли менее опасный способ выполнения данной операции (другие материалы, другое оборудование или трудовой приём)?
- 5) можно ли ограничить контакт рабочих с вредным материалом (веществом) или исключить его попадание в воздух рабочей зоны за счёт снижения частоты, времени контакта или уменьшения безопасных расстояний?
- 6) существует ли способ предотвращения контакта рабочих с вредным материалом (веществом) или уменьшения его количества (с помощью вентиляции, изоляции или укрытия)?
- 7) можно ли свести до минимума продолжительность воздействия (с помощью соответствующих трудовых приёмов или административных мер)?

Мероприятия по снижению производственных опасностей можно представить в двух категориях:

- 1) мероприятия по охране производственной среды;
- 2) мероприятия по защите работников.

Устранение или уменьшение образования вредных материалов (веществ) в источнике. Этого можно добиться с помощью следующих мероприятий:

- 1) остановка производства;
- 2) замена используемых материалов;
- 3) изменение технологического процесса;
- 4) модернизация или замена оборудования;
- 5) другие защитные мероприятия.

Остановка производства. Производственный процесс, в котором используются, создаются вредные материалы (вещества) или который способствует их образованию, может быть остановлен. На практике это порой трудно осуществить. Однако в отношении некоторых высокотоксичных, мутагенных или тератогенных материалов (веществ) такой вариант, несомненно, является самым надёжным решением вопроса.

Замена используемых материалов. Замена одних материал другими (например, растворителей, сырья, топлива и т.д.) может оказаться очень эффективным способом в борьбе с ликвидацией вредных факторов. Это может иногда повлечь за собой внесение существенных изменений в производственный процесс. При планировании замены одного материала другим надо изучить возможные альтернативы с учётом технической и экономической целесообразности и наличие заменителя на рынке поставок. Следует убедиться, что материал – заменитель гораздо менее токсичен и не вызовет появления новых

и более серьёзных опасностей. В качестве примера замены материалов можно привести следующее:

- растворители и другие материалы с более низким давлением пара и более высокой точкой кипения вместо аналогичных по характеристикам (включая степень токсичности), имеющих более высокое давление пара и более низкую точку кипения, с целью уменьшения испарения;

- природные каучуковые клеи на углеводородных растворителях алифатического ряда вместо бензольных клеев;

- водоэмульсионные покрытия (например акриловый латекс) вместо покрытий, содержащих органические растворители, а также краски на водной основе вместо красок на основе растворителей (что может повлечь за собой изменение технологического процесса);

- фреон вместо бромистого метила и хлорида в качестве хладагента;

- бесвинцовая глазурь в керамической промышленности;

- пигменты красок, не содержащих свинца (например, диоксид титана, оксид цинка и т.д.);

- стекловолокно вместо асбеста;

- синтетические шлифовальные круги (состоящие например из оксида алюминия, карбида кремния) вместо абразивов из песчаника.

Изменение технологического процесса. Сущность изменения технологических процессов – значительное сокращение образования загрязнений (т.е. снижение температуры, концентрации, давления, скорости и т.п.), устранение или уменьшение образования нежелательных побочных продуктов, ликвидация или сведение до минимума физического контакта рабочих с вредными материалами (веществами). Как и в случае замены материалов, новый технологический процесс не должен повлечь за собой возникновение новых опасностей. Кроме того, они должны быть технологически целесообразны и приемлемы.

Например, можно использовать:

- безвоздушные методы распыления вместо ручного распыления;

- растворители при наименьших технически допустимых температурах для уменьшения испарения;

- окраску методом погружения или с помощью кисти вместо распыления (надо помнить, что при сушке вредное воздействие испаряющегося растворителя будет одинаково при проведении обоих процессов);

- огнеупоры соответствующего размера, чтобы избежать их распиловку в производственных помещениях.

Модернизация или замена оборудования. При таком подходе можно использовать:

- электродвигатели вместо двигателей внутреннего сгорания;

- механическое (одинарное или двойное) уплотнение насосов вместо прокладок;

- механические измерительные приборы вместо приборов, содержащих ртуть;

- закрытые контейнеры для транспортировки материалов, выделяющих загрязняющие материалы (вещества);

- использование герметичного оборудования непрерывного действия вместо открытого периодического действия;

- максимально возможные условия механизации и автоматизации производственных процессов.

Изоляция. В какой бы части производственного помещения ни выполнялись технологические операции, представляющие большую опасность по сравнению с другими, их следует локализовать и надёжно изолировать. Доступ в опасные зоны может иметь лишь ограниченный круг лиц, обеспеченных надёжной защитой (средства индивидуальной защиты, ограничение воздействия и т.д. и обязательное медицинское наблюдение).

Кроме того, в зоне ограниченного доступа легче контролировать уровень воздействия. Некоторые высокотоксичные материалы или предполагаемые канцерогены следует

использовать только на полностью изолированных участках, отмеченных обозначением «Опасная зона» с указанием характера опасности. Необходимо тщательно соблюдать порядок входа и выхода с этих участков, предусматривать оборудование специальных гардеробных, душевых и помещений для уничтожения использованной одежды. На этих участках следует поддерживать отрицательное давление (незначительный вакуум) для того, чтобы воздух поступал только туда, но не выходил обратно.

Рабочих можно изолировать с помощью кабин управления, в которых создаётся положительное давление (с подачей свежего воздуха), предотвращающее загрязняющих материалов внутрь, а специальные стены и окна защищают от лучистой теплоты и шума.

Защита расстоянием. Иногда можно проводить операции, связанные с опасностью для здоровья, на отдалённых участках. В таком случае в рабочем процессе участвуют только непосредственные исполнители, обеспеченные надёжными СИЗ. Однако это не всегда возможно.

Защита временем. Иногда целесообразно выполнять некоторые вредные операции вне рабочей смены, когда основная масса рабочих, не занятых в этих операциях, отсутствует. Рабочие, выполняющие эти операции, должны иметь СИЗ и всегда работать под контролем другого лица. Чтобы проводить такие мероприятия, необходимо предусмотреть смещение технологических процессов по времени и, кроме того, разработать административные меры для организации работ по специальному графику.

Вентиляция. Вентиляция производственных помещений создается для достижения одной из трех следующих целей:

- 1) создание условий теплового комфорта;
- 2) замена воздуха в производственных помещениях, что приводит к снижению концентрации материалов, загрязняющих воздух до допустимого уровня (ПДК);
- 3) предотвращение попадания вредных загрязняющих материалов в зону дыхания рабочего.

Влажные способы пылеподавления. В некоторых случаях борьбу с проникновением пыли в атмосферу производственных помещений можно успешно вести с помощью воды или увлажняющих материалов. Влажные способы особенно эффективны, когда существует возможность подавать воду к местам пылеобразования, чтобы частицы пыли увлажнились до попадания их в среду обитания.

Еще одним способом мокрого подавления пыли, при котором она агломерирует в крупные частицы и осаждаются, является разбрызгивание воды. Ее капельки не должны быть слишком крупными по сравнению с частицами пыли. При планировании применения мокрых способов очистки следует учесть приведенные ниже аспекты:

- техническую целесообразность, которая включает в себя обеспечение нормального ведения процесса;
- пыль должна поддаваться смачиванию;
- тепловой режим среды обитания, поскольку происходит повышение относительной влажности из-за применения мокрых способов, может вызвать тепловые стрессы у работающих;
- правильное удаление насыщенной пылью воды, которая может в конечном итоге испариться и снова высвободить пыль, что является вторичным источником пылеобразования.

Эффективность мокрых способов пылеподавления зависит от того, насколько полно происходит увлажнение пылевых частиц.

Трудовые приемы защиты. Для достижения защитных условий необходимо тщательно изучить производственные процессы и связанные с ними вредные факторы с целью выявления последствий, которые происходят из-за небрежности или ошибок рабочего. Указать, какие процессы следует изменить и каким образом, чтобы уменьшить уровень

опасности. Опытные рабочие, если им доходчиво объяснить существование вредных факторов, могут внести ценный вклад в дело выработки безопасных трудовых процессов.

Основные принципы правильных трудовых приемов заключаются в:

- сведении до минимума времени, за которое вредный материал может проникнуть в атмосферу производственного помещения;
- удалении из производственных помещений некоторых видов готовой продукции и отходов, выделяющих вредные материалы, насколько это позволяет технологический процесс;
- предупреждении возможного возникновения нежелательных химических реакций и случайного образования токсичных побочных продуктов;
- проявлении максимума внимания при закрытии контейнеров (желательно герметично), задвижек, печей и т.д.;
- правильном обращении с материалами, особенно с химикатами, например, перегрузку из одного контейнера в другой, а также транспортировку таких контейнеров следует производить с соблюдением всех мер предосторожности;
- соблюдении установленной скорости выполнения некоторых операций, чтобы из-за неоконченной реакции вредные материалы не могли попасть в рабочую зону;
- соблюдении фактора времени, в течение которого образовавшаяся пыль могла быть удалена или осела;
- предотвращении контакта кожи с вредными материалами, которые могут вызвать кожные заболевания (дерматит, рак) или проникать через неповрежденный кожный покров.

Средства индивидуальной защиты (СИЗ). Рабочего можно защитить от опасного и вредного воздействия факторов производственной среды с помощью СИЗ, которые условно можно разделить на две категории:

1) СИЗ, необходимые для рабочих конкретных профессий, независимо от применяемых мер по улучшению состояния производственной среды (каска для строителей, защитные маски и перчатки для сварки и т.д.);

2) СИЗ, применяемые для защиты от опасностей, поддающихся эффективному устранению с помощью мероприятий по оздоровлению состояния среды обитания (респираторы, противогазы, бируши, наушники и пр.)

В любом случае СИЗ должны:

- соответствовать требованиям защиты от конкретной опасности;
- быть высококачественным и эффективным;
- обладать устойчивостью к воздействию содержащихся в воздухе вредных материалов и веществ;
- быть проверенными на пригодность;
- быть подогнаны для конкретного рабочего;
- содержаться в чистом и исправном состоянии, периодически проверяться.

Рабочие, пользующиеся СИЗ, должны получать теоретические знания и практические навыки по их использованию.

Личная гигиена. Для рабочих, имеющих дело с химическими вредными материалами и веществами, твердыми микрочастицами, личная гигиена имеет первостепенное значение. Она подразумевает содержание в чистоте тела человека, его одежды и обуви.

Нельзя брать домой одежду, загрязненную токсичными материалами, веществами. При условии загрязнений, рабочих необходимо обеспечить мылом или другими моющими средствами.

Важен и нужен эффективный контроль за воздействием опасных и вредных производственных факторов на здоровье работников.

Диоксид кремния и силикаты. Встречается в природе в кристаллической (кварц, кристобалит, тридимит), скрытокристаллической (например, халцедон) и аморфный (опал) формах, имеющих различную плотность и температуру плавления (см. табл.).

№	Форма	Вид	Плотность, г/см ³	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C
1	Кристаллическая	Кварц	2,65	1470	2 230
2	Кристаллическая	Кристобалит	2,32	1710	2230
3	Кристаллическая	Тридимит	2,28	1670	2230
4	Скрытокристаллическая	Халцедон	2,57-2,64	-	2230
5	Аморфная	Опал	2,10-2,30	1600	230

Свободный и связанный диоксид кремния. Подсвободным понимают диоксид кремния, который не связан с другими элементами или соединениями. Примером такого диоксида является кварц. Понятие «связанный диоксид кремния» введено после того, как встречающиеся в природе породы, глины и почвы были проанализированы химически. Из неорганических компонентов в их состав почти всегда входят химически связанные оксиды, в том числе обычно и диоксид кремния. Диоксид, связанный таким образом с одним или несколькими оксидами других элементов, и называют связанным диоксидом кремния. В такой форме, к примеру, он находится в слюде.

Формы диоксида кремния. В кристаллическом диоксиде атомы кремния и кислорода расположены в определённом порядке во всем объеме тела. Внешним проявлением этого порядка являются характерные грани кристалла.

В аморфном диоксиде кремния молекулы имеют различное пространственное окружение, и между ними нет известного порядка. Отсутствие дальнего порядка характеризует все аморфные материалы.

Скрытокристаллический диоксид кремния – промежуточная форма между кристаллическим и аморфным состоянием. Он состоит из мельчайших кристаллов (кристаллитов), между которыми нет правильной ориентации.

Применение. Диоксид кремния является основным компонентом обычного стекла. Его широко используют в керамической промышленности и для изготовления большинства видов огнеупорного кирпича. Породы, содержащие диоксид кремния, применяют в качестве строительного материала. Состоящий из кремнезема кремь служил еще древнему человеку, использовавшему его для изготовления первых орудий труда и оружия.

Опасности. Вдыхание пыли диоксида кремния является причиной силикоза – наиболее тяжелой формы пневмокониоза. Чем выше концентрация пыли и дольше ее воздействие, тем больше вероятность заболевания.

Асбест. Асбестом называют все силикатсодержащие минералы, имеющие волокнистую структуру. Хризолит (или белый асбест) по химическому составу представляет собой силикат магния. Он используется для выработки огнеупорной пряжи, канатов, тканей и асбестоцементных материалов.

Амосит или темно-желтый асбест (смешанный силикат магния и железа), также применяют для получения асбоцементных материалов и в качестве наполнителя.

Крокидолит (голубой асбест) – силикат натрия-железа, в котором атомы железа находятся одновременно в двух – и в трехвалентном состоянии. Он входит в состав асбоцементных материалов, которые должны обладать огнеупорными и кислотостойкими свойствами.

Асбест крайне опасен даже в небольших концентрациях в воздухе. Он вызывает заболевание специфическим пневмокониозом (асбестоз) и обладает канцерогенным действием. Опасность для здоровья возникает только при воздействии волокон, попадающих

в организм через дыхательные пути. К респирабельным относятся такие волокна, которые имеют диаметр менее 3,0 мкм и могут попадать в легкие. Из них волокна длиной менее 5,0 мкм выводятся из организма механизмом очистки органов дыхания; в лёгких задерживаются главным образом волокна, длина которых превышает 5,0 мкм. Наибольшую опасность представляют волокна длиной около 20,0 мкм. Вдыхание волокон создает опасность возникновения фиброза, рака легких или мезотелиомы.

Асбестоз определяют как диффузный интерстициальный фиброз легких, вызванный воздействием асбестовой пыли. Клиника и патология данного заболевания близки к интерстициальному фиброзу, что не позволяет точно диагностировать его без наличия данных о значительном воздействии асбестовой пыли в прошлом или без обнаружения асбестовых волокон в легочной ткани, количество которых в этом случае превышает обычно наблюдаемое. Признаки и симптомы асбестоза близки к другим видам диффузных интерстициальных фиброзов легких. Первым симптомом обычно является появление и усиление одышки при напряжении, что иногда сопровождается ноющими или быстро проходящими резкими болями в груди. Кашель обычно появляется лишь на поздних стадиях, когда регистрируются интенсивные его приступы. Рентгенограмма грудной клетки по-прежнему остаётся единственным надежным средством подтверждения заболевания. Известно, что прослеживается тесная взаимосвязь между асбестозом и раком легких; по данным аутопсии, приблизительно у 50 % умерших от асбестоза или заболеваний, осложнённых асбестозом, зарегистрирован рак лёгких. Данные о зависимости «доза-реакция» помогут понять тот факт, что достаточно низкие уровни воздействия, исключая развитие асбестоза, снижают также повышенный риск возникновения рака бронхов до предельно низкого уровня. Исследованиями показано, что концентрация, в результате воздействия которой в течение 40 лет возможно развитие асбестоза не более чем у 1,0 % рабочих, не должна превышать 1,1 волокна/см³ или 0,3 волокна/см³.

Защита. Любой процесс, сопровождающийся образованием больших количеств асбестовой пыли, представляет опасность для здоровья человека. Защита может быть обеспечена:

- 1) предупреждением запыленности и эффективными мерами борьбы с нею на каждом рабочем месте;
- 2) ограждением машинного оборудования и установлением систем местной вытяжной вентиляции;
- 3) увлажнением волокна перед его смешиванием с другими компонентами и во время процесса скручивания в нити и ткачества;
- 4) применением средств индивидуальной защиты лица, глаз и органов дыхания;
- 5) изоляцией мест производства работ с асбестом с целью защиты от воздействия асбестовой пыли лиц, находящихся вблизи данных зон;
- 6) установкой систем вытяжной вентиляции в местах выработки, распыления, бурения или вращения асбестосодержащих материалов;
- 7) удаление отходов с помощью пылесосов, а не щетками вручную;
- 8) обеспечение рабочих специальными комплектами рабочей одежды, ношение которой обязательно только в условиях производства. Оказалось, что асбестовая пыль задерживается на одежде и представляет потенциальную опасность для работников отрасли; рекомендована также ее периодическая стирка.

Заключение. В работе рассмотрены мероприятия по безопасности и гигиене труда в порядке общего подхода. Он предполагает для начала поставить ряд вопросов, касающихся опасностей в производственной среде. Например, о потенциальных опасностях, их источниках, местонахождении; возможностях их устранения или ликвидации; возможности замены опасных операций неопасными или малоопасными; уменьшение контактов работников с вредными материалами или веществами и т.д. Ответы на эти и другие вопросы укажут пути решения проблем безопасности и гигиены. Кроме решения частных проблем,

уменьшить или устранить образование вредных материалов или веществ в источнике можно с помощью выполнения следующих мероприятий. Временной остановки производства, замены используемых вредных материалов на безвредные, изменение технологических процессов, модернизации или замены оборудования, других защитных мероприятий. Важно при этом не только разработать мероприятия, но осуществить их на практике.

Рассмотрен один из опасных материалов, широко используемый в строительной практике – диоксид кремния и силикаты. Показаны их опасности для здоровья рабочих и меры защиты от опасностей.

Выводы.

1. Организация любой производственной деятельности предполагает разработку мероприятий по созданию здоровых и безопасных условий труда на каждом рабочем месте предприятия.

2. Разработка мероприятий предполагает выявление потенциальных опасностей, связанных с использованием основного и вспомогательного сырья, материалов, оборудования и технологических процессов.

3. Уже на стадии проектирования производства выбор основного и вспомогательного сырья, материалов, оборудования и технологических процессов должен осуществляться исходя из их безопасности и безвредности.

4. Практика производственной деятельности должна подтверждать безопасность и безвредность выбора и при необходимости обеспечить возможные корректировки для операций, где параметры производственных условий выходят за рамки предельно допустимых.

Список литературы:

1. Коптев Д.В., Булыгин В.И., Виноградов Д.В. Охрана труда в строительстве: учеб.пособие под ред. Д.В. Коптева. - М.: МЦФЭР, 2009. - 512 с.
2. Энциклопедия по безопасности и гигиене труда / Перевод с англ. - Т. 1. - М.: Профиздат, 1985. - 696 с.
3. Энциклопедия по безопасности и гигиене труда / Перевод с англ. - Т. 2. - М.: Профиздат, 1986. - 697-1408 с.

Тюляков Владимир Сергеевич - к.т.н., доцент кафедры «Безопасность технологических процессов и производств» Воронежского государственного аграрного университета имени императора Петра I. Тел. 2265483.

Попова Александра Юрьевна - студентка пятого курса специальности «Безопасность жизнедеятельности в техносфере» факультета «Инженерные системы и сооружения» Воронежского государственного архитектурно-строительного университета». Тел. 2796871.

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

УДК 378.1

В.Н. Белко, А.К. Тарханов, А.И. Никишина, В.В. Григораш, О.Б. Рудаков

МОДЕРНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРИИ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА И МАГНЕТИЗМА

Анализируется необходимость перехода от фронтального метода выполнения лабораторных работ по физике к индивидуальному.

Ключевые слова: лабораторный практикум, физика, электричество

V. N. Belko, A.K. Tarkhanov, A.I. Nikishina, V.V. Grigorash, O.B. Rudakov

MODERNIZATION OF LABORATORY OF ELECTRICITY AND MAGNETISM

The necessity for transition from the frontal method of performance of laboratory works on physics to the individual method is analyzed.

Keywords: laboratory practical work, physics, electricity

Курс физики совместно с курсами высшей математики и информатики составляет основу подготовки инженеров и играет роль фундаментальной физико-математической базы, без которой трудно представить успешную деятельность инженеров любого профиля. Изучение курса физики способствует формированию у студентов научного мировоззрения и современного физического мышления.

Неотъемлемой частью любой дисциплины естественнонаучного цикла является лабораторный практикум, основными задачами которого являются:

- ознакомление с основными законами и явлениями природы;
- овладение основными методиками научно-естественного эксперимента;
- развитие навыков практического применения изучаемых физических явлений и законов;
- приобретение навыков измерений с помощью наиболее распространенных измерительных приборов;
- привитие навыков обработки результатов измерения с использованием упрощенного алгоритма.

На протяжении многих лет на кафедре физики (теперь кафедра физики и химии) во всех лабораториях используется фронтальный метод выполнения, при котором студенты группы выполняют одну лабораторную работу по теме лекции, прочитанной им предварительно. Подбор лабораторных работ обусловлен «Программой по физике для инженерно-технических специальностей высших учебных заведений» (1991).

Все работы выполняются на едином макете, позволяющем собирать различные электрические схемы. Таких макетов вполне хватает для работы целой группы, разбитой на две подгруппы, с каждой из которых работает преподаватель.

Можно много доводов приводить в пользу фронтального метода проведения лабораторного практикума, о чем ранее сообщалось на научно-методических конференциях и семинарах.

Однако со временем из-за большой загруженности лабораторий учебным процессом детали и приборы установок выходили из строя, требовали ремонта и финансовых затрат для замены тех приборов, которые не подлежат ремонту.

Проблема готовности лабораторий к учебному процессу стала ощущаться еще два десятилетия назад, и до настоящего времени в этом направлении мало что изменилось. Об эстетической стороне действующих лабораторных установок и говорить не приходится. В связи с этим возникла острая необходимость обновления учебных лабораторий кафедры.

Около 10 лет назад в России стало появляться оборудование фирмы PhyweSysteme (Германия), зарекомендовавшей себя с наилучшей стороны. В настоящее время на лабораторном оборудовании указанной фирмы обучают своих студентов технические вузы очень многих городов страны, таких как Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск, Нижний Новгород, Томск, Ростов-на-Дону и др. По инициативе руководства ВГАСУ сотрудники кафедры ознакомились с лабораторным практикумом Южного федерального университета и пришли к выводу, что именно на таком оборудовании должны выполняться лабораторные работы физического практикума будущими инженерами. Помимо высокого качества лабораторных стендов, отличного дизайна, простоты наладки отмечается большой выбор работ по различным разделам курса физики.

В результате во ВГАСУ была образована новая лаборатория электричества и магнетизма. В соответствии со списком лабораторных работ, рекомендованным для инженерно-технических специальностей вузов, были отобраны следующие стенды:

- измерительный мост Уитстона;
- кривая заряжения конденсатора;
- магнитное поле Земли;
- магнитный момент в магнитном поле;
- изучение полного контура при помощи прибора «Кобра 3».

На каждом из этих стендов можно ставить несколько лабораторных работ, т.е. можно проводить различные опыты, а также собирать новые установки из имеющихся модулей. Например, на стенде «Магнитное поле Земли», кроме определения горизонтальной составляющей магнитной индукции земного магнетизма предусмотрена возможность поворота плоскости вращения стрелки магнетометра в вертикальную позицию, что позволяет определить магнитное наклонение и вертикальную составляющую магнитного поля Земли. Кроме того, при наличии датчика Холла можно поставить работу по исследованию магнитного поля в центре и на оси кольцевого тока и проверять справедливость принципа суперпозиции полей.

На стенде «Контур с током в магнитном поле» также можно решать ряд задач о зависимости вращательного момента от:

- тока в катушках Гельмгольца;
- тока в рамке;
- числа витков в рамке;
- диаметра рамок.

О возможности постановки новых лабораторных работ говорит и оборудование остальных трех стендов лаборатории электричества и магнетизма.

Использование компьютерных технологий дает возможность расширить спектр заданий в работах, экономит время измерений и существенно время обработки результатов этих измерений. Все это, разумеется, способствует пониманию и усвоению изучаемого материала. Кроме того, студенты знакомятся с современными источниками питания, цифровыми мультиметром, секундомером, тесламетром, осевым датчиком Холла, интерфейсом Кобра 3, коммутационными коробками, измерительными модулями, чего в действующей лаборатории электричества и магнетизма нет.

Приобретение нового оборудования заставляет отказаться от фронтального метода выполнения лабораторных работ и вернуться к традиционному (индивидуальному) методу, когда студенты подгруппы выполняют различные лабораторные работы. Отметим плюсы и минусы индивидуального метода.

К положительным моментам такого прохождения лабораторного практикума следует отнести:

– повышение эффективности самостоятельной работы студента в течение семестра (прежде, чем выполнять работу студент обязан самостоятельно изучить теорию соответствующей темы):

– исключение возможности заимствования результатов выполнения лабораторных работ.

Для более успешного прохождения лабораторного практикума требуется снабдить каждую работу достаточно полными методическими указаниями (теоретическое введение, описание экспериментальной установки, порядок выполнения работы, обработка результатов измерений). В этом направлении сотрудники кафедры ведут интенсивную работу.

Белко Владимир Николаевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел.(473)2715004

Тарханов Андрей Константинович – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: anvetkin@yandex.ru. Тел.(473)2715004

Никишина Анна Игоревна - к.ф.-м.н., старший преподаватель кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: ann-nikishina@yandex.ru. Тел.(473)2715004

Григораш Владимир Васильевич – к.т.н., доцент, декан заочного факультета Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (473)2783059

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физики и химии, проректор по науке и инновациям Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru. Тел. (473) 2711617

УДК 621.793.3

О.В. Слепцова, О.Б. Кукина

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ В УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Описаны краткие основы работы сканирующих зондовых микроскопов, области их применения, преимущества методов атомно-силовой микроскопии, их использование в учебно-исследовательской и научно-исследовательской работе студентов

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, поверхность

O.V. Sleptsova, O.B. Kukina

THE APPLICATION OF NUCLEAR-AND-POWER MICROSCOPY IN EDUCATIONAL-AND- RESEARCH WORK

Short bases of work of scanning probe microscopes, areas of their application, advantages of the method of nuclear and power microscopy, their useage in educational-and- research activities of students have been described

Keywords: scanning probe microscopy, nuclear-and-power microscopy, surface

Введение. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) - один из мощных и успешно применяемых современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхностей с высоким пространственным разрешением. В настоящее время зондовая микроскопия - это бурно развивающаяся область техники и прикладных научных исследований. Развитие сканирующей зондовой микроскопии послужило основой для совершенствования новых методов в нанотехнологии – технологии создания структур с нанометровыми масштабами [1-3].

Первый из сканирующих зондовых микроскопов - сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) был представлен в 1981 году швейцарскими учеными Герхардом Биннигом и Хайнрихом Рёерером из лаборатории ИВМ в Цюрихе. С его помощью были получены поразившие всех изображения поверхности кремния в реальном масштабе. В 1986 г. Г. Бинниг и Х. Рёерер были удостоены Нобелевской премии в области физики. Развивая идеи, заложенные в СТМ, в том же 1986 году Герхард Бинниг, Калвин Куэйт и Кристофер Гербер создали атомно-силовой микроскоп (АСМ), благодаря которому были преодолены присущие СТМ ограничения. Атомно-силовой микроскоп практически безразличен к изменениям оптических или электронных свойств и дает информацию об истинной топографии поверхности. В свою очередь АСМ стал родоначальником широкого семейства сканирующих зондовых устройств и использующих их технологий, которое продолжает увеличиваться и по сей день [2, 3].

В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом приготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1-10 нм. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью.

Так, работа туннельного микроскопа основана на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом; различные типы силового взаимодействия лежат в основе работы атомно-силового, магнитно-силового и электросилового микроскопов.

Сканирующие зондовые микроскопы используются сегодня в широком диапазоне дисциплин, включающем как фундаментальную науку о поверхности, так и традиционный анализ шероховатости поверхности. Так, атомно-силовая микроскопия позволяет анализировать на атомном уровне структуру самых разных твердых материалов – керамики, металлов, стекла, полимеров, композиционных материалов, полупроводников. Измерение можно проводить не только в вакууме, но и на воздухе, в атмосфере любого газа и даже в капле жидкости. Не менее эффективно применение АСМ-технологий для построения трехмерных изображений – от атомов до микронных образований на поверхности биологических объектов.

Конструкция и принцип работы АСМ. Основными конструктивными составляющими атомно-силового микроскопа являются [4]:

- жёсткий корпус, удерживающий систему;
- держатель образца, на котором образец впоследствии закрепляется;
- устройства манипуляции: в зависимости от конструкции микроскопа возможно движение зонда относительно неподвижного образца или движение образца, относительно закреплённого зонда; в качестве прецизионных манипуляторов (или сканеров) используются элементы из пьезокерамики, они способны осуществлять перемещения на расстояния порядка ангстрем;
- зонд;
- система регистрации отклонения зонда; существует несколько возможных систем: оптическая (включает лазер и фотодиод, наиболее распространённая), интерферометрическая (состоит из лазера и оптоволокну), ёмкостная (измеряется изменение ёмкости между кантилевером и расположенной выше неподвижной пластиной), туннельная (регистрирует изменение туннельного тока между проводящим кантилевером и расположенной выше туннельной иглой);
- система обратной связи;
- управляющий блок с электроникой.

Как уже отмечалось, принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. Зонд (наноразмерное остриё) располагается на конце упругой консоли, называемой кантилевером от английского слова "cantilever" - консоль, балка (рис. 1). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и к изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.

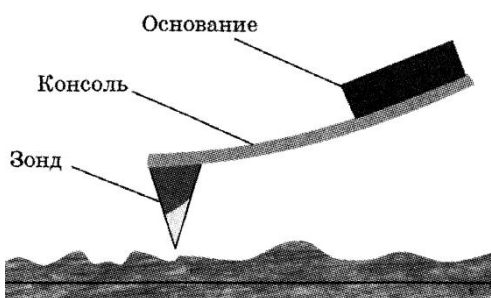


Рис. 1. Схематическое изображение зондового датчика АСМ

Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания (рис. 2) [4].

В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы атомно-силового микроскопа: контактный, полуконтактный, бесконтактный (рис. 2).

В контактном квазистатическом режиме сканирования острие зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравниваются силой упругости консоли. Недостаток контактной АСМ-методики – непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью, в результате которого зонд может часто ломаться и разрушать образец с малой механической жесткостью (органические материалы и биологические объекты).



Рис. 2. График зависимости силы Ван-дер-Ваальса от расстояния между кантилевером и поверхностью образца

В бесконтактном режиме зонд не касается поверхности, взаимодействуя с ней посредством дальнедействующих сил. Эти силы могут быть зарегистрированы по сдвигу частоты и фазы колебаний кантилевера с низким коэффициентом жесткости. Этот режим используется в сверхвысоковакуумных условиях, когда на поверхности исследуемого образца отсутствует адсорбированная вода, которая приводит к взаимодействию иглы с водой за счет сил смачивания.

В полуконтактном режиме сканирования жесткий кантилевер совершает вблизи своего резонанса вынужденные колебания с амплитудой порядка 10-100 нм. Зонд как бы «обстукивает» исследуемую поверхность с частотой своих колебаний. Взаимодействие кантилевера с поверхностью в полуконтактном режиме состоит из ван-дер-ваальсового взаимодействия, к которому в момент касания добавляется упругая сила отталкивания, действующая на кантилевер со стороны поверхности. В данном режиме значительно увеличивается срок службы зондов [5].

Поскольку АСМ становится одним из основных инструментов нанотехнологий, очевидно, что ее использование является неотъемлемой частью и учебно-исследовательского процесса. В настоящее время студенты Воронежского ГАСУ, обучающиеся по направлениям «Химия, физика и механика материалов», «Инноватика» и другие, совместно с

преподавателями кафедр физики и химии, материаловедения и технологии конструкционных материалов в Центре коллективного пользования Воронежского инновационного бизнес-инкубатора осваивают учебно-научный сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator компании NT - MDT (г. Зеленоград, Россия) [6, 7]. Использование данной модели сканирующего зондового микроскопа позволяет работать команде исследователей из четырех человек, преподаватель может контролировать действия студентов через один из четырех компьютеров системы Apple.

В общем виде NanoEducator состоит из измерительной головки (рис. 3) с видеокамерой, электронного блока, соединительных кабелей и управляющего компьютера. Встроенная в микроскоп цифровая видеокамера позволяет производить выбор участка для сканирования, контролировать состояние зонда и процесс его подвода к поверхности образца. В качестве зонда используется заостренная вольфрамовая проволока, причем затупившееся острие зонда может подвергаться восстановлению методом электрохимического травления металлов [7].



Рис. 3. Внешний вид измерительной головки СЗМ NanoEducator

Экспериментальная часть. При изучении таких дисциплин как физика и химия поверхности, структурная химия и кристаллохимия, химия твердого тела, физика конденсированного состояния большое внимание уделяется методам исследования поверхности твердых тел, в том числе и АСМ. Поверхность и происходящие на ней явления представляют интерес, поскольку поверхностные свойства материала, а не объемные, играют определяющую роль при взаимодействии с другими материалами. Для научно-исследовательских работ перспективно изучение поверхностей, синтезированных самими студентами, а так же выявление взаимосвязи свойств таких поверхностей с составом и структурой.

В связи с вышесказанным, интересным представляется исследование поверхностей металлических покрытий, осажденных на различных подложках. Одним из таких объектов являются никель-фосфорные покрытия, которые образуются в результате процесса химического восстановления никеля гипофосфитом натрия [8]. Совместно с осаждением никеля происходит соосаждение фосфора. Вследствие этого образующееся покрытие представляет собой не чистый никель, а всегда содержит фосфор в количестве 7-10 %. Варьируя состав электролита, время осаждения, можно получать покрытия различного состава, а, следовательно, отличающиеся по некоторым своим свойствам.

В представляемой работе покрытия осаждались на стальные пластинки по методике, описанной в [8], и имели различную толщину. Исследования поверхности покрытий проводили на образцах со свежесажженным сплавом Ni-P. Размер скана 10,21 мкм × 10,21 мкм, разрешение 276 × 276. Оценку шероховатости поверхности осуществляли на основе средней квадратичной шероховатости S_q , являющейся определяющей характеристикой шероховатости [9]. Вычисление этого параметра проводили с помощью программного обеспечения атомно-силового микроскопа [6].

Исследование микрорельефа поверхности образцов с помощью АСМ показало, что поверхность никель-фосфорных покрытий имеет сфероидальную структуру, между сфероидами имеются углубления – поры (рис. 4). Сфероиды обнаруживаются при толщинах покрытий более 3 мкм. Поверхность сфероидов мелкозернистая, их длина порядка 2-4 мкм, высота 50-70 нм.

Наличие вытянутых в плоскости подложки сфероидов свидетельствует об аморфной структуре осажденного сплава. Аморфным сплав Ni-P становится в результате внедрения фосфора в кристаллическую решетку никеля.

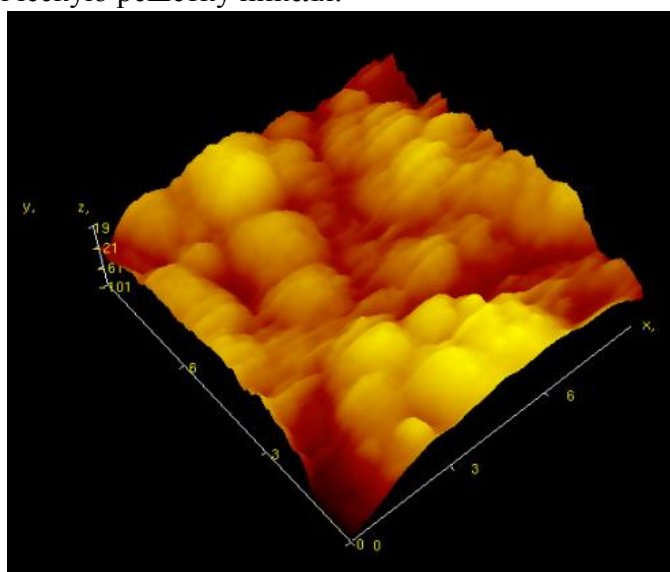


Рис. 4. 3D-изображение микрорельефа поверхности Ni-P-покрытия

По мере увеличения толщины покрытия размер сфероидов увеличивается от 1 мкм до 4-5 мкм, они срастаются между собой, поры затягиваются (рис. 5).

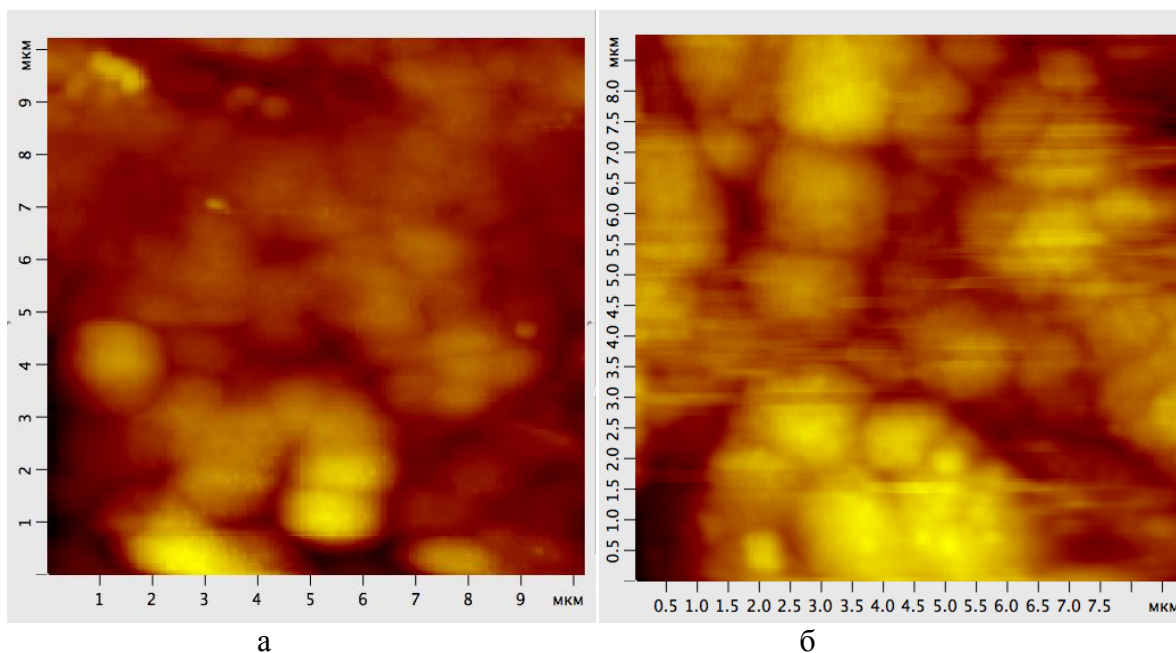


Рис. 5. 2D-изображения поверхности никель-фосфорных покрытий с толщиной h :
а – 3,56 нм; б – 8,28 нм

Также по мере роста толщины покрытия несколько увеличивается шероховатость поверхности (рис. б) за счет увеличения размера сфероидов, наблюдаемых на растущей поверхности сплава Ni-P.

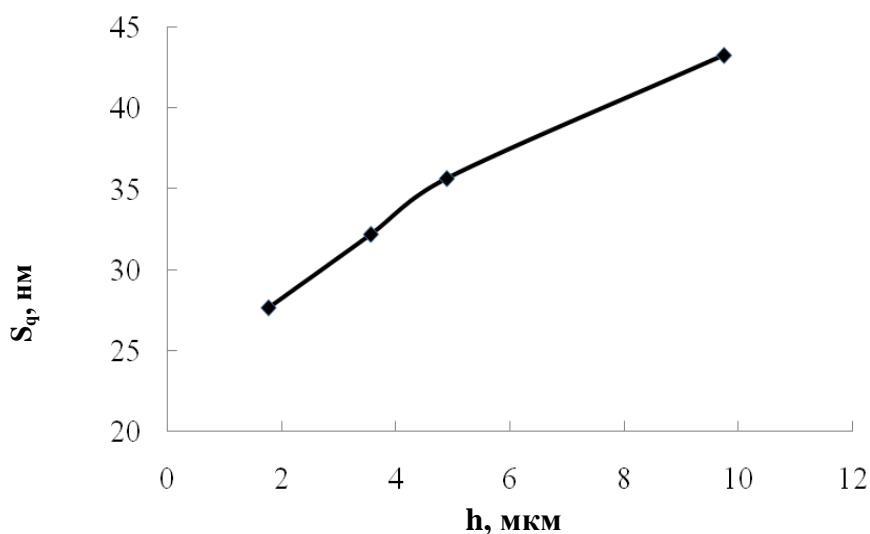


Рис. 6. Зависимость средней квадратичной шероховатости поверхности S_q от толщины N-P-покрытия h

Изменение структуры поверхности сплава Ni-P по мере роста толщины покрытия совпадает с изменением защитных свойств таких покрытий на стали. Скорость коррозии стали, которая протекает в местах пор в покрытии, существенно снижается по мере роста толщины покрытия. При достижении толщины покрытия порядка 8 мкм скорость коррозии образцов в 3 % растворе NaCl выходит на постоянный уровень и далее не изменяется. Как показывают АСМ-исследования, такая закономерность связана со структурными изменениями растущих никель-фосфорных покрытий. Снижение скорости

коррозии происходит в результате уменьшения пористости покрытий в результате укрупнения и сращивание сфероидов по мере увеличения толщины покрытий.

Заключение. Проведенные исследования иллюстрируют корреляцию «структура-состояние-свойства», которая лежит в основе науки о материалах и технологии получения композитов, а также нанотехнологии.

За последние 10 лет сканирующая зондовая микроскопия превратилась из экзотической методики, доступной лишь ограниченному числу исследовательских групп, в широко распространенный и успешно применяемый инструмент для исследования свойств поверхности. Перспективным представляется сочетание традиционных методов диагностики материалов и АСМ. Это позволит студентам Воронежского ГАСУ, занимающимся учебно-научной и научно-исследовательской работой, на основе тонкой структуры исследуемых поверхностей делать более глубокие выводы о составе, состоянии и свойствах материалов, совершенствовать современные технологии создания структур с нанометровыми масштабами в производстве строительных и других композитов.

Использование атомно-силовой микроскопии в сочетании с традиционными и современными методами - это перспективное направление науки, которое дает возможность проводить исследования по физике, химии, биологии и другим дисциплинам, в том числе и в рамках учебного процесса, на более высоком современном уровне развития науки и технологии.

Экспериментальная часть работы выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Воронежского инновационного бизнес-инкубатора (Воронежский ГАСУ).

Список литературы

1. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова. - М.: Физматлит, 2006. - 552 с.
2. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. - М.: Техносфера, 2005. - 144 с.
3. Суслов А.А., Чижик С.А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) // Материалы. Технологии. Инструменты. - 1997. - Т. 2, № 3. - С. 78–89.
4. [http://ru.wikipedia.org/wiki/Сканирующий атомно-силовой микроскоп](http://ru.wikipedia.org/wiki/Сканирующий_атомно-силовой_микроскоп).
5. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологий: учеб.пособие. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. - 431 с.
6. Сканирующая зондовая микроскопия, спектроскопия и литография: учеб.пособие (для программ. обеспеч. под MacOSX) ЗАО «НТ-МДТ». - М., Зеленоград, 2008. - 152 с.
7. Сканирующий зондовый микроскоп Nanoeducator. Руководство пользователя прибора. - М., Зеленоград: «НТ-МДТ», 2008. - 135 с.
8. Слепцова О.В., Рудаков О.Б., Усачев С.М. Защитные свойства наноструктурированных никель-фосфорных покрытий // Науч. вестник ВГАСУ. Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии. - 2011. - Вып. 3-4. - С. 56-60.
9. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н. Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии // Заводская лаборатория. - 1998. - № 9, Т. 65. - С. 27-37.

Слепцова Ольга Валентиновна - к.х.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: u00548@vgasu.vrn.ru. Тел. (473) 2369367.

Кукина Ольга Борисовна - к.т.н., доцент кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: u00136@vgasu.vrn.ru. Тел. (473) 2369367.

ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

Головинский П.А.

Математические модели: Теоретическая физика и анализ сложных систем.

Книга 1: От формализма классической механики до квантовой интерференции

В настоящей монографии изложены важнейшие математические модели материальных точек, линейного поля, нелинейных колебаний и структур, а также статистики и иерархии сложных систем. Общие модели строятся на базе конкретных научных и технических задач. Особенность монографии состоит в максимально быстром переходе к приложениям. Для удобства читателей материал излагается в двух фактически независимых частях.

Данная книга представляет собой первую часть монографии и состоит из двух разделов. Первый раздел посвящен математическим моделям, возникающим в классической механике материальной точки или системы материальных точек, и описанию их перемещения в пространстве и времени. В нем даны основы динамических систем и вариационного исчисления, рассмотрены симметрии и равновесие с точки зрения теории катастроф, а также некоторые асимптотические методы. Во втором разделе книги исследуются линейные распределенные системы. Приведены модели деформации и волн в сплошных средах при малых амплитудах возмущений. Эти модели объединяет то, что они линейны и непрерывны, что позволяет использовать единый аппарат дифференциальных уравнений в частных производных. Рассмотрены приложения к задачам о волнах в жидкости, газах и твердых телах, а также излучение, распространение и дифракция электромагнитных волн. Показаны возможности современного математического аппарата вейвлетов. Дано краткое описание динамики и оптимального управления квантовыми системами с учетом явлений квантовой интерференции.

Монография предназначена для студентов и аспирантов технических вузов, а также для специалистов в области прикладной математики, физики и математического моделирования.

Головинский П.А.

Математические модели: Теоретическая физика и анализ сложных систем.

Книга 2: От нелинейных колебаний до искусственных нейронов и сложных систем.

В настоящей монографии изложены важнейшие математические модели материальных точек, линейного поля, нелинейных колебаний и структур, а также статистики и иерархии сложных систем. Общие модели строятся на базе конкретных научных и технических задач. Особенность монографии состоит в максимально быстром переходе к приложениям. Для удобства читателей материал излагается в двух фактически независимых частях.

Данная книга, представляющая собой вторую часть монографии, посвящена моделям нелинейных и сложных систем и состоит из двух разделов. Первый раздел книги связан с нелинейными явлениями. Рассмотрен метод усреднения и характеристики фазовых траекторий. Приведены основные подходы к описанию устойчивости динамических систем, в том числе основанные на использовании функций Ляпунова. Демонстрируется возникновение колебательных процессов в химических и биологических системах. Описаны характерные виды нелинейных волн, а также солитоны и метод обратной задачи для нахождения решений соответствующих нелинейных уравнений. Даются методы описания взаимодействия волн и их устойчивости, обсуждаются механизмы возникновения стохастичности. Во втором разделе речь идет о построении моделей объектов и систем, состоящих из большого числа элементов нескольких видов, взаимодействующих друг с другом. Для характеристики таких сложных систем используются преимущественно

статистические оценки, основанные на вероятностных моделях системы и ее эволюции. Вводится представление о фрактальных системах и фрактальной геометрии. Другим направлением, дополняющим статистический подход, является феноменологическое описание, опирающееся на установлении общих свойств и взаимовлияния блоков сложной системы. Приводятся основы теории графов, нейронных сетей, автоматов, генетических алгоритмов, нечетких множеств и теории игр.

Монография предназначена для студентов и аспирантов технических вузов, а также для специалистов в области прикладной математики, физики и математического моделирования.

**Памятка авторам Научного Вестника ВГАСУ «Физико-химические проблемы
и высокие технологии строительного материаловедения»**

Научный Вестник публикует работы авторов независимо от их гражданства и ведомственной принадлежности. Редколлегия журнала просит авторов при оформлении статей выполнять следующие правила.

1. Статьи представляются в электронном и печатном виде (1 экз.).
2. Основной текст набирается в Word версии 2010, 2007 (2003) г, шрифтом Times New Roman Суг, 12 пт., 1 межстрочный интервал. Поля слева 2,5 см, справа 1,5 см, сверху 2 см, снизу 3 см. Без переносов!
3. Полужирным шрифтом указываются: слева в абзац 1,27 см - **УДК**, строкой ниже – **инициалы и фамилии авторов**, ниже – **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ** прописными буквами по центру страницы.
5. Через 2 пробела - аннотация объемом 3-5 строк *курсивом* с отступом слева и справа по 1,27 см. (в т.ч. на английском языке).
6. Через 2 пробела – **ключевые слова** - не более двух строк (10 пт., *курсив*, в т.ч. на английском языке).
7. Через 2 пробела - текст статьи.

8. Статья должна быть хорошо структурирована. Желательно использовать подзаголовки. **Введение. Теоретическая часть. Экспериментальная часть. Обсуждение результатов. Заключение. Список литературы.** Подзаголовки располагаются слева с отступом 1,27 см.

9. Слово «Таблица» пишется справа с указанием номера. Если таблица одна – номер не ставится. Название таблицы располагается по центру, точка не ставится, без отступа. После таблицы оставить 1 пробел. В таблицах выравнивание цифр и текста по центру ячейки. Указывать только значащие цифры, а не все, которые дает калькулятор.

10. Математические формулы набираются с помощью встроенного редактора формул. Формулы располагаются по центру, их номер – в круглых скобках строго по правому краю страницы и отделяются от текста сверху и снизу одним пробелом.

11. Рисунки располагаются после их первого упоминания в тексте. Название рисунка (10 пт, обычный) дается по центру (без отступа) после слова «**Рис.**» (10 пт., полужирный) с указанием его порядкового номера. Если рисунок в тексте один, его не нумеруют. Точка после названия рисунка не ставится. На рис. не должно быть цветных линий. Толщина линий – не менее 0,2 мм. Между рисунком и его названием – 1 пробел.

12. Ссылки на литературные источники указываются в квадратных скобках.

13. После слов «**Список литературы**» следует пробел в один интервал. Выравнивание по ширине страницы. После текста через пробел даются сведения обо всех авторах (10 пт.) без абзаца.

УДК 666.3.03

А.М. Усачев

**ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ
КОНТАКТНО-ДИФфуЗИОННЫЙ СПОСОБ СУШКИ**

Предложен новый контактно-диффузионный способ высушивания сырца керамического кирпича. Получены значения коэффициентов диффузии и поверхностного испарения влаги при различных вариантах и режимах контактно-диффузионной сушки.

Ключевые слова:.....

Рис. 1. Варианты контактно-диффузионной сушки:

1 – высушиваемый сырец; 2 – посредник (плитный или сыпучий); 3 – герметизирующий колпак;

Таблица 1

Основные параметры контактно-диффузионной сушки сырца керамического кирпича

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Список литературы

1. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия, 1976. - 488 с.
2. Лященко А.К. Размещение ионов и гидратных комплексов в структуре водного раствора // Журн. структур. химии. - 1968. - Т. 9, № 3. - С. 760-768.

Ковалев Юрий Владимирович - д.т.н., профессор кафедры.....Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail:kovyv@rambler.ru. Тел.: (473) 2-22-22-22

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- Головинский П.А., Преображенский М.А. Замкнутые выражения для коэффициентов отражения и поглощения электромагнитной волны от поверхности металла. 3
- Артамонова О.В., Сергуткина О.Р. Строительные наноматериалы: тенденции развития и перспективы. 13
- Макридин Н.И., Максимова И.Н., Суров И.А. Структурные изменения и прочность природных каменных материалов при кратковременном нагружении. 24

ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

- Лукин А.А., Рощупкин В.М., Лукина З.С., Тарханов А.К. Влияние предварительной деформации на повышение предела текучести меди. 33
- Дмитренков А.И., Филимонова О.Н., Никулина Н.С., Никулин С.С., Вострикова Г.Ю. Применение модифицированной нефтеполимерной смолы для улучшения свойств древесины и изделий на ее основе. 39
- Лукин А.А., Тарханов А.К., Лукин О.А., Глухов В.А. Совершенствование технологии вакуумного отжига титановых сплавов. 45
- Суслов А.А., Усачев А.М., Турченко А.Е., Черных Д.И. Сравнительный анализ различных способов массоподготовки и формования стеновых керамических изделий. 50

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- Усачев А.М., Кретинин А.С., Серикова Ю.С., Болтнев В.Ю. Сорбционные и десорбционные процессы в материалах. 56
- Глазков С.С., Зобов С.Ю., Жаринов Ю.Б., Тарханов А.К. Структурообразование в композиционных материалах на основе реакционноспособных олигомеров. 62
- Козодаев С.П. Химические добавки-ускорители твердения цементных систем: проблемы и ближайшие перспективы применения. 67
- Славинская Г.В., Куренкова О.В. Применение активных углей для очистки воды от органических веществ. 71
- Абрамов А.В., Дикарев Ю.И., Панкратова Е.А., Суровцев И.С. Реактивное ионно-плазменное травление Si в газах CF_4 и SF_6 88
- Бобрышев А.Н., Перцев В.Т., Зубарев П.А., Лахно А.В., Кувшинов П.И., Тяпкин В.А. Диффузия в дисперсно-наполненных композитах. 97

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

- Сергуткина О.Р., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б., Гончарова М.А. Комплекс исследований для научно-обоснованного использования техногенных продуктов в производстве строительных композитов. 105
- Лукин А.А., Тарханов А.К., Лукин О.А., Глухов В.А., Никишина А.И. Комплексное исследование механических свойств стали 12X18H10T. 112

ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

- Зайцев А.М., Groшев М.Д., Черных Д.С. Разработка математической зависимости для температурных режимов пожаров с учетом технического регламента о требованиях пожарной безопасности. 115

Сушко Е.А., Переславцева И.И., Шепс Р.А. Использование уголковых фильтров для уменьшения концентрации пыли в аспирационном воздухе.	119
Старцева Н.А., Колодяжный С.А., Сотникова К.Н. Выбор оптимальной схемы удаления загрязненного вредностями воздуха в условиях взрывопожароопасной ситуации	124
Славинская Г.В., Куренкова О.В. Кондиционирование синтетических ионообменников для пищевой и электронной промышленности.	127
Чуйков А.М. Своевременное обнаружение и идентификация летучих компонентов в воздухе при переработке полимерных композитов с помощью мультисенсорной системы.	133
Куренкова О.В. Методы определения поверхностно-активных веществ в природных и сточных водах.	138
Тюляков В.С., Попова А.Ю. Опасности, возникающие при взаимодействии работника с материалами, веществами и меры его защиты.	143

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Белко В.Н., Тарханов А.К., Никишина А.И., Григораш В.В., Рудаков О.Б. Модернизация лаборатории электричества и магнетизма.	151
Слепцова О.В., Кукина О.Б. Использование атомно-силовой микроскопии в учебно-исследовательской работе.	154

ХРОНИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

Головинский П.А. Математические модели: Теоретическая физика и анализ сложных систем. Книга 1: От формализма классической механики до квантовой интерференции.	161
Головинский П.А. Математические модели: Теоретическая физика и анализ сложных систем. Книга 2: От нелинейных колебаний до искусственных нейронов и сложных систем.	161

Памятка авторам Научного Вестника ВГАСУ «Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения»	163
---	-----

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

**Серия «Физико-химические проблемы
и высокие технологии строительного материаловедения»
2013, выпуск 6**

Научный журнал

Печатается в авторской редакции

*Подписано в печать. 06.02.2013г. Формат 60x84 1/18. Уч. - изд. 20 л. Усл. - печ. л. 20.
Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ №*

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии Воронежского ГАСУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84