

ISSN 2587-9006 (Print)
ISSN 2949-3722 (Online)

***ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»***

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
- ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
- ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ
- ПЕРСОНАЛИИ

Выпуск № 3 (42), 2024

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит 4 раза в год

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

Адрес учредителя и издателя: 394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77 - 77347 от 05.12.2019).

Главный редактор – д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков

Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.Т. Перцев

Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.А. Небольсин

Ответственные секретари – канд. техн. наук, доц. О.Б. Кукина

канд. техн. наук, М.А. Шведова

Редакционная коллегия:

д-р техн. наук, проф. О.В. Артамонова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Д.Е. Барабаш (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р техн. наук, проф. Л.И. Бельчинская (г. Воронеж, ВГЛТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р хим. наук, проф. А.Ю. Завражнов (г. Воронеж, ВГУ); д-р хим. наук, проф. А.Н. Зяблов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф., академик РАН В.М. Иевлев (г. Москва, МГУ); д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р физ.-мат. наук, проф. Ю.Е. Калинин (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. В.А. Козлов (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук Д.Н. Коротких (г. Москва, МГСУ); д-р геогр. наук, проф. С.А. Куролап (г. Воронеж, ВГУ); д-р техн. наук, проф. С.И. Лазарев (Тамбов, ТГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. С.Л. Подвальный (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. К.К. Полянский (г. Воронеж, ВФ РЭУ им. Г.В. Плеханова); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р хим. наук, проф. А.М. Самойлов (г. Воронеж, ВГУ); д-р хим. наук, проф. В.Н. Семенов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. П.Т. Суханов (г. Воронеж, ВГУИТ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р техн. наук, проф. О.Л. Фиговский (Израиль, Глава Департамента по науке инновационного центра «Альянс народов мира», г. Хайфа); д-р техн. наук, доц. О.Н. Филимонова (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р биол. наук, проф. Н.Н. Харченко (г. Воронеж, ВГЛТУ); д-р хим. наук, проф. Н.В. Шелехова (г. Москва, ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»); д-р техн. наук, проф. У.М. Турдалиев (Республика Узбекистан, АндМИ).

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

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

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции.

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6420

тел.: +7(473)2717617, +7(910)3452888

E-mail: chemistry.kaf@cchgeu.ru, lgkkn@rambler.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Шабловский Я.О.

Термодинамическая критеризация гомофазных колебательных реакций.....

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Артамонова О.В.

Экспериментальные исследования самовосстанавливающихся цементных композитов:
Часть 3. Технологии электроосаждения и введения сплавов с памятью формы

Янготикала Ф.Л., Перцев В.Т., Леденев А.А.

Влияние органоминеральных добавок на свойства цементных систем для высококачественного бетона на основе песчаника

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Шведова М.А.

Применение наноразмерных частиц в технологии самовосстанавливающихся цементных композитов.....

Ковалев Р.Ю., Никитин А.П.

Получение пека из смолы полукоксования

ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Фам Тхи Гам, Зяблов А.Н., Гречкина М.В.

Наноструктурный анализ поверхности полиимидных пленок.....

Ковалев Р.Ю., Никитин А.П., Наймушина Т.М.

Сравнительный анализ промышленных электродных пеков.....

Н.А. Белькова, С.В. Китаев

Оценка качества бетона и арматуры при строительстве водозаборных сооружений.....

ПЕРСОНАЛИИ

Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рыбакова Е.В., Славинская Г.В.

Памяти Анатолия Ивановича Калиничева.....

.....

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.431.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КРИТЕРИЗАЦИЯ ГОМОФАЗНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет
им. П.О. Сухого, Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48*

Адрес для переписки: Шабловский Ярослав Олегович, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Исследован колебательный режим протекания гомофазных реакций. Первостепенное внимание уделено свободным концентрационным колебаниям при гомогенных гомофазных реакциях в закрытых системах. Найдены термодинамические условия возникновения таких колебаний, а также выявлена их взаимосвязь с температурными волнами реакции. Показано, что при колебательном протекании гомофазной реакции возникают пространственные волны, обусловленные колебаниями плотности, отстающими по фазе от колебаний концентрации. При колебательном протекании гетерогенных гомофазных реакций их пространственные волны могут сопровождаться ритмически регулярным выделением осадка с образованием структур Лизеганга. Установлено, что анизотропия пространственной конфигурации слоёв Лизеганга однозначно определяется группой предельной симметрии, соответствующей спонтанному либо индуцированному нарушению изотропии в данной реакционной системе. Дано аналитическое описание динамической пространственно-временной ритмичности слоёв Лизеганга. Для базового случая одномерного осадкообразования определены основные геометрические характеристики образующихся слоёв. В целом проведённый теоретический анализ позволяет констатировать, что химические колебания – универсальное явление, и потому правильнее говорить не о колебательных реакциях, а о колебательном режиме их протекания. При этом перевести реакцию в колебательный режим при прочих равных условиях тем проще, чем больше в реакционной системе затруднено достижение стационарного состояния.

Ключевые слова: колебательная реакция, химические колебания, концентрационные колебания, концентрационные волны, пространственные волны, структуры Лизеганга, слои Лизеганга.

THERMODYNAMICAL CRITERIZATION OF HOMOPHASE OSCILLATING REACTIONS

Ya.O. Shablowsky

Gomel State Technical University, prosp. Oktyabrya, 48, Gomel, 246746, Belorussia

E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

In an oscillating chemical reaction, the concentrations of some components of the reaction mixture pass repeatedly through the same value, but the reaction proceeds continuously toward completion. Thermodynamical mechanism of such reactions is revealed, along with the phenomenology that these reactional systems exhibit, from single-frequency chemical oscillations to concentrational waves and Liesegang patterns. Special attention is paid to the fact that chemical oscillations arise not only due to positive or negative feedback. The oscillations in a reaction are driven by the decrease in free energy of the reaction mixture, and this decrease is the driving factor of all chemical reactions, but not all chemical reactions exhibit oscillations. Chemical oscillations have at least three common features. First, the reaction mixture is far from stable equilibrium. Second, the reaction is to be able to follow two different pathways. Third, one of these pathways produces a certain intermediate, while another pathway consumes it, and the concentration of this intermediate acts as a trigger that switches the reaction repeatedly from one pathway to the other.

Keywords: oscillating chemical reaction, chemical oscillations, concentrational oscillations, concentrational waves, spatial waves, Liesegang patterns, Liesegang layers.

Введение

Колебательные реакции, имеющие по сравнению с "обычными" реакциями больше качественно различных аналитических сигналов, способны служить вспомогательными (реперными) модельными процессами для решения ряда задач аналитической химии [1]. Данный методологический подход сопряжён с Фурье-преобразованием временных рядов аналитических сигналов и на современном этапе представляется весьма перспективным в свете внедрения в аналитическую практику информационных технологий [2].

Ещё одно перспективное направление – контролируемый перевод технологического процесса в колебательный режим. Циклическое альтернирование преобладающей реакции при осуществлении некоторых процессов в колебательном режиме способно значительно повысить их продуктивность. Такая возможность была продемонстрирована в нашей предшествующей работе [3]. Данная работа является её продолжением.

Ещё в начале прошлого века было известно много колебательных реакций [4], но их продолжали считать экзотикой даже после того, как В.Н. Вернигорова [5] экспериментально доказала колебательный характер поглощения катионов Ca^{2+} поликремниевой кислотой при твердении бетонной смеси.* Имеются весо́мые основания полагать, что правильнее говорить не о колебательной реакции, а о колебательном режиме протекания реакции. Цель данной работы – выявление условий перехода гомофазных реакций в колебательный режим.

Теоретический анализ

Теоретические исследования химических колебаний обычно сводятся к качественному либо количественному анализу дифференциальных уравнений математических моделей этих колебаний (см. критический обзор [7]). Указанный подход привлекает возможностью использовать мощный математический аппарат, однако условия возникновения химических колебаний до сих пор не выяснены [7, 8].

Обычно, следуя [9], *a priori* полагают, что первичная предпосылка возникновения химических колебаний – протекание процесса вдали от равновесия, но мера такой удалённости остаётся неопределённой. Распространено убеждение [10, 11], что для возникновения химических колебаний необходимо наличие обратной связи. Последнее справедливо, когда речь идёт о гетерофазных реакциях. Если ход реакции предопределяется процессами на фазовой границе, то при её протекании неизбежно возникнет хемомеханическая, электрокине-

* Недавно [6] эти экспериментальные результаты были дополнены.

ческая и т. п. обратная связь. Вследствие этого осцилляции реакций на макроскопической фазовой границе представляют собой автоколебания. В общем случае наличие обратной связи для колебательного протекания реакции не обязательно ввиду того, что химические колебания могут быть свободными. В первую очередь это относится к рассматриваемым здесь гомофазным реакциям.

Главенствующим фактором любого процесса является его энергетическая обеспеченность, поэтому мы применим эксергетический анализ. Будем исходить из того, что эксергия есть часть совокупной энергии системы, доступная для преобразования в другие виды энергии. Соответственно, химическая эксергия есть энергетическая обеспеченность протекания химической реакции в смеси с заданным соотношением компонентов в заданных термодинамических условиях. Стандартная методология эксергетического анализа, применяемая до сих пор (см. обзор [12]), опирается на априорные реакции "энергетического обесценивания". Выбор таких реакций заведомо неоднозначен и потому уже более полувека является предметом непримиримых дискуссий. Чтобы обойти это затруднение, мы применим понятие химической эксергии не к компоненту реакционной смеси, а к процессу в данной смеси.

Примем следующие обозначения: T – температура, S – молярная энтропия, H – молярная энтальпия, G – молярная энергия Гиббса, Δ_r – изменение соответствующей величины, связанное с протеканием реакции. Общеизвестно, что если протекающая реакция ($\Delta_r G < 0$) является эндотермической ($\Delta_r H > 0$), то для осуществления этой реакции требуется

подвести теплоту

$$\Delta Q = \Delta_r H + (-\Delta_r G) = T \Delta_r S .$$

Если же реакция – экзотермическая ($\Delta_r H < 0$), то теплота

$$\Delta Q = -\Delta_r H + \Delta_r G = -T \Delta_r S$$

при $\Delta_r S < 0$ отдаётся во внешнюю среду, а при $\Delta_r S > 0$ поглощается из внешней среды. Эти два фундаментальных равенства показывают, что энергетиче-

скую обеспеченность химической реакции можно количественно охарактеризовать величиной химической эксергии

$$\Xi = -T \Delta_r S.$$

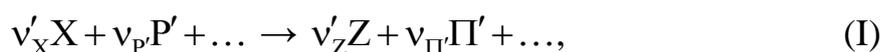
Данное определение удовлетворяет обоим основополагающим требованиям эксергетического анализа: во-первых, оно сочетает энергетический баланс реакционной смеси с балансом её энтропии, а во-вторых,

$$\Xi \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0.$$

Отрицательная величина Ξ равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции система поглотит из окружающей среды; если же величина Ξ положительна, то она равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции система отдаст окружающей среде. Эндотермические реакции с положительной химической эксергией невозможны, следовательно, экзотермические реакции с отрицательной химической эксергией необратимы. Последнее имеет принципиальное значение для нашего дальнейшего исследования.

Свободные концентрационные колебания

Рассмотрим закрытую гомогенную реакционную систему



в которой возможно реверсирование $X \leftrightarrow Z$. Обозначим $\Delta_r G'$ и $\Delta_r G''$ изменения молярной энергии Гиббса при протекании полуциклов (I) и (II). Пусть \bar{a}'_X и \bar{a}'_Z – псевдоравновесные значения активностей a_X и a_Z реверсируемых компонентов X и Z, соответствующие остановке протекания полуцикла (I), т.е. состоянию

$$\Delta_r G' = 0, \quad (1)$$

\bar{a}''_X и \bar{a}''_Z – псевдоравновесные значения тех же активностей, соответствующие остановке протекания полуцикла (II), т.е. состоянию

$$\Delta_r G'' = 0. \quad (2)$$

Циклическое реверсирование $X \leftrightarrow Z$ в режиме свободных колебаний происходит при

$$\begin{cases} (\bar{a}'_X)^{v'_X} > (\bar{a}'_Z)^{v'_Z}, \\ (\bar{a}''_X)^{v''_X} < (\bar{a}''_Z)^{v''_Z} \end{cases} \quad (3)$$

и требует одновременного выполнения условий

$$\begin{cases} \Delta_r H' < 0, \Xi' < 0; \\ \Delta_r H'' < 0, \Xi'' < 0, \end{cases} \quad (4)$$

где $\Delta_r H'$ и $\Delta_r H''$ – тепловые эффекты реакций (I) и (II), Ξ' и Ξ'' – их химические эксергии.

Докажем условия (3), (4).

Будем исходить из того, что первичная предпосылка возникновения свободных колебаний – недостижимость невырожденного стационарного состояния – для гомогенной системы соответствует неустойчивости по отношению к диффузии (см. [9]). В силу этого обстоятельства при концентрационных колебаниях достижимы только безразличные либо неустойчивые равновесия. У закрытой гомогенной системы безразличное химическое равновесие неосуществимо, тогда как неустойчивых равновесий может быть несколько: если в этой системе возможно протекание нескольких реакций, то каждой из них в общем случае присуще своё парциальное химическое равновесие.

У системы (I), (II) два парциальных равновесия, определяемых равенствами (1) и (2). Для реакций (I) и (II) соответственно имеем:

$$\Delta_r G' = RT \left(\ln \frac{(a_Z)^{v'_Z} \cdot (a_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(a_X)^{v'_X} \cdot (a_{P'})^{v_{P'}} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}'_Z)^{v'_Z} \cdot (\bar{a}_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(\bar{a}'_X)^{v'_X} \cdot (\bar{a}_{P'})^{v_{P'}} \cdot \dots} \right), \quad (5)$$

$$\Delta_r G'' = RT \left(\ln \frac{(a_X)^{v''_X} \cdot (a_{\Pi''})^{v_{\Pi''}} \cdot \dots}{(a_Z)^{v''_Z} \cdot (a_{P''})^{v_{P''}} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}''_X)^{v''_X} \cdot (\bar{a}_{\Pi''})^{v_{\Pi''}} \cdot \dots}{(\bar{a}''_Z)^{v''_Z} \cdot (\bar{a}_{P''})^{v_{P''}} \cdot \dots} \right), \quad (6)$$

где a – активность соответствующего компонента, \bar{a} – её псевдоравновесное значение.

Концентрации остаются неотрицательными даже если их вариации биполярны, поэтому концентрационные колебания асимметричны: амплитуды прироста концентраций отличны от амплитуд их спада. Следовательно, при свободных колебаниях гомогенных реакций должно иметь место циклическое альтернирование преобладающего процесса. Циклическое альтернирование реакций (I) и (II) будет обеспечено, если оба равновесия (1) и (2) неустойчивы, а их положения на оси концентраций (активностей) не совпадают. Применяя эти требования к равенствам (5), (6), окончательно получаем: при свободных концентрационных колебаниях в системе (I), (II) выполняются условия (3).

Очевидно, что число собственных частот колебательной реакции в закрытой гомогенной системе равно числу пар реверсируемых компонентов этой системы. Система (I), (II) содержит одну пару реверсируемых компонентов $X - Z$, поэтому свободные колебания в данной системе являются одночастотными. Изменения концентраций (активностей) всех компонентов замкнутой реакционной системы стехиометрически взаимосвязаны, причём такие взаимосвязи строго линейны. Вследствие этого в одночастотной системе (I), (II) возможны только антифазные изменения активностей a_X и a_Z : минимуму величины a_X соответствует максимум величины a_Z , и наоборот. Данное ограничение позволяет заключить: полциклы свободных концентрационных колебаний в закрытой гомогенной системе суть необратимые реакции.

Количественно указанное требование выражают неравенства (4), обусловленные тем, что экзотермические реакции с отрицательной химической эксергией необратимы в силу невозможности эндотермической реакции с положительной химической эксергией. На качественном уровне выполнение этого требования можно оценивать, используя правило Бертолле-Михайленко.

В нетермостатированном реакторе из-за термохимических различий полциклов ($E' \neq E''$, $\Delta_r H' \neq \Delta_r H''$) концентрационным колебаниям в реакционной смеси неизбежно будут сопутствовать симбатные либо антибатные температурные колебания. Благодаря этому при выполнении условий (4) в гомогенной

реакционной системе можно посредством температурных колебаний индуцировать концентрационные колебания.

Если же реактор термостатирован, то следует учитывать, что при выполнении условий (4) реакция (I) протекает при

$$T > T' = \frac{\Delta_r H'}{\Delta_r S'}, \quad (7)$$

а реакция (II) – при

$$T > T'' = \frac{\Delta_r H''}{\Delta_r S''}, \quad (8)$$

где $\Delta_r S'$ и $\Delta_r S''$ – соответственно изменения молярной энтропии при протекании реакций (I) и (II). С учётом (7), (8) в термостатированном реакторе свободные концентрационные колебания возможны только при температурах, превышающих большее из двух пороговых значений T' и T'' .

Сделанные выводы подтверждаются имеющимися в литературе экспериментальными данными. Вырождение концентрационных колебаний при переохлаждении реакционной смеси наблюдалось в работе [13]. Прямую регистрацию температурных колебаний гомогенной реакции, сопутствующих её концентрационным колебаниям, произвели авторы [14]. В работе [15] был продемонстрирован обратный эффект – индуцирование колебательной гомогенной реакции температурными волнами.

Пространственные волны реакции

Пусть реакционная система занимает объём V . Выделим внутри неё малый объём $\hat{v} \ll V$, задавая его расположение радиус-вектором \mathbf{r} . Состояние реакционной смеси будем оценивать по величине концентрации c некоторого контролируемого компонента этой смеси в фиксированном объёме \hat{v} . Если колебательная реакция не локализована на стационарной макроскопической фазовой границе, а протекает во всём объёме V , то при любом выборе $\hat{v}(\mathbf{r})$ зависимость $c(t)$ окажется непрерывной функцией времени t . Эти нелокальные коле-

бания концентрации, в свою очередь, вызовут колебания массы $\hat{m} = \rho \hat{v}$ вещества в объёме \hat{v} , а точнее, колебания средней плотности ρ этого вещества:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \wp \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (9)$$

где $\wp = \partial \rho / \partial c$. Практический интерес представляют только периодические колебания. К таким колебаниям применима теорема Фурье, благодаря чему без ущерба для строгости можно записать

$$\frac{\partial c}{\partial t} \sim c(t).$$

С учётом этого из (9) следует: при колебательном протекании гомофазной реакции возникают пространственные волны, обусловленные колебаниями плотности, отстающими по фазе от колебаний концентрации. При распространении фронта реакции, протекающей с чередованием полуциклов (I), (II), возникнет пространственное чередование областей с повышенной концентрацией компонента X и областей с повышенной концентрацией компонента Z.

При колебательном протекании гетерогенных гомофазных реакций наблюдается ритмическая регулярность зон выделения осадка, называемых слоями Лизеганга. Строго говоря, ритмически-слоистое осадкообразование (точнее, его внешнее проявление) известно с древнейших времён: речь идёт о характерном строении минералов осадочного происхождения. Тем не менее, до сих пор химический механизм ритмически-слоистого осадкообразования считается неясным [16]. Основная причина – кажущееся бесконечным многообразие структур Лизеганга: не только минеральные кольца (рис. 1) или геометрически подобные слои (рис. 2а), но и структуры столь причудливые (см., например, рис. 2б), что их считают проявлениями химической самоорганизации [20, с. 262]. Учитывая это, мы проанализировали имеющиеся экспериментальные данные [21] в свете суперпозиционного принципа Кюри. Результаты проведённого анализа позволяют уверенно констатировать: анизотропия пространственной конфигурации слоёв Лизеганга однозначно определяется группой предельной

симметрии, соответствующей спонтанному либо индуцированному нарушению изотропии в данной реакционной системе.

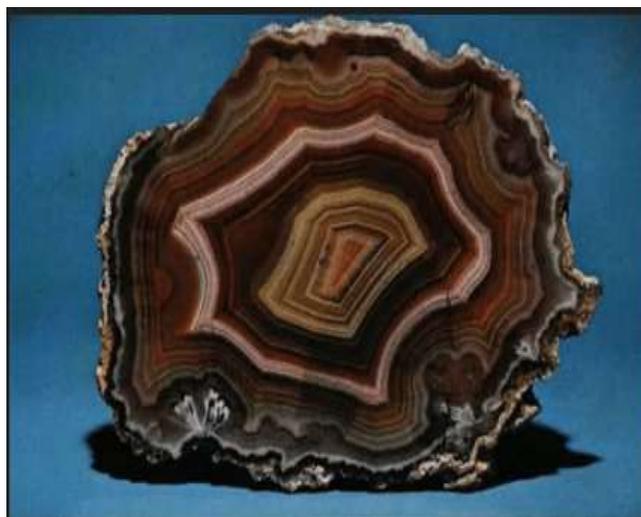


Рис. 1. Кольца Лизеганга на срезе агата [17].



a



б

Рис. 2. Одномерное ритмически-слоистое осадкообразование:
a – в квазиизотропных условиях [18],
б – в условиях продольно-осевой анизотропии [19].

Благодаря указанной групповой подчинённости структур Лизеганга их количественный анализ можно свести к рассмотрению одномерной диффузии в изотропной реакционной среде. При этом рассмотрении мы будем опираться на два положения.

Во-первых, при формировании слоя Лизеганга диффузия ионов внешнего электролита в растворе внутреннего электролита происходит в отсутствие конвекции. Это позволяет использовать для описания пространственно-временного распределения концентрации \bar{c} внешнего электролита в растворе внутреннего электролита стандартные приёмы математической теории диффузии [22]:

$$\bar{c}(r;t) = \frac{\bar{c}_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad (10)$$

где \bar{c}_0 – "входная" концентрация внешнего электролита, D – его коэффициент диффузии.

Во-вторых, ионы внешнего электролита при диффузионном переносе в растворе внутреннего электролита вступают с ним в реакцию и образуют седиментационно устойчивую взвесь, частицы которой в пределах формируемого ими слоя Лизеганга замещают в данном растворе внешний электролит. Следовательно, коэффициент диффузии внешнего электролита в растворе внутреннего электролита должен рассматриваться как комплексная величина:

$$\mathcal{D} = D - i\Gamma, \quad (11)$$

где D – вещественная часть, характеризующая приток внешнего электролита в зону реакции, Γ – мнимая часть, характеризующая необратимое замещение внешнего электролита в зоне реакции её продуктом, i – мнимая единица.

Равенства (10), (11) дают:

$$\bar{c}(r;t) = \bar{c}_0 \sqrt{\frac{\tilde{D}}{\pi t}} \exp\left(-\frac{\zeta r^2}{t}\right) \cos\left\{\frac{\varpi r^2}{t} - \frac{\tilde{\varphi}}{2}\right\}, \quad (12)$$

где

$$\tilde{D} = \frac{1}{4\sqrt{D^2 + \Gamma^2}}, \quad \tilde{\varphi} = \arctg \frac{\Gamma}{D}, \quad \zeta = \tilde{D} \cos \tilde{\varphi}, \quad \varpi = \tilde{D} \sin \tilde{\varphi}. \quad (13)$$

Слоям Лизеганга соответствуют значения $\tilde{c} < 0$, т.к. частицы взвеси продукта реакции замещают внешний электролит в растворе внутреннего электролита, занимая при своём образовании в объёме этого раствора квазистационарное положение. С учётом данного неравенства из (12) получаем общее соотношение, определяющее пространственно-временную ритмичность слоёв Лизеганга:

$$\pi(4N - 3) \leq \left| \frac{2\varpi r^2}{t} - \tilde{\varphi} \right| \leq \pi(4N - 1), \quad (14)$$

где N – порядковый номер слоя.

Из (14) следует, что слой Лизеганга с порядковым номером N образуется на расстоянии

$$r_N = \sqrt{\frac{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N - 3)t}{2\varpi}} \quad (15)$$

и имеет толщину

$$\delta_N = \left| \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N - 1)t} - \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N - 3)t} \right| \cdot \sqrt{\frac{t}{2\varpi}}. \quad (16)$$

Равенства (15) и (16) показывают, что с ростом порядкового номера слоя Лизеганга расстояния между соседними слоями и их толщины изменяются симбатно. Верхний знак в равенствах (15) и (16) соответствует случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} > \tilde{\varphi}, \quad (17)$$

обычно реализуемому на практике. А именно, при выполнении условия (17) расстояния между соседними слоями Лизеганга и их толщины с ростом порядкового номера увеличиваются (см. рис. 2). Нижний знак в равенствах (15) и (16) соответствует случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} < \tilde{\varphi}. \quad (18)$$

При выполнении условия (18) толщины слоёв и расстояния между ними с ростом порядкового номера будут уменьшаться. С таким случаем экспериментаторы встречаются очень редко и считают его аномальным (см., например, [23]). В действительности варианты (17) и (18) альтернативны.

Заключение

В закрытой гомогенной реакционной системе свободные концентрационные колебания возникнут при выполнении условий (3), (4). В нетермостатированном реакторе концентрационным колебаниям будут сопутствовать симбатные либо антибатные температурные колебания, благодаря чему при выполнении условий (4) в гомогенной реакционной системе можно посредством температурных колебаний индуцировать концентрационные колебания. В термостатированном реакторе свободные концентрационные колебания возможны только при температурах, превышающих большее из двух пороговых значений T' и T'' [см. (7), (8)].

При колебательном протекании гомофазной реакции возникают пространственные волны, обусловленные колебаниями плотности, отстающими по фазе от колебаний концентрации. Колебательный режим гетерогенных гомофазных реакций определяется соотношениями (12) – (18).

Поскольку первичная предпосылка возникновения свободных колебаний – недостижимость невырожденного стационарного состояния, при прочих равных условиях перевести реакцию в колебательный режим тем проще, чем больше в реакционной системе затруднено (в идеальном случае – практически невозможно) достижение стационарного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ren J. The application of oscillating chemical reactions to analytical determinations // *Central European Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 11, № 7. P. 1023–1031.
2. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. СПб.: Лань, 2015. 364 с.
3. Шабловский Я.О. Микроволновая активация растворения кислотоупорных компонентов минерального сырья // *Химия, физика и механика материалов*. 2024. Т. 41, № 2. С. 117–138.
4. Hedges E. S., Myers J. E. The problem of physico-chemical periodicity. New York, London: Longmans, Green & Co.; E. Arnold & Co., 1926. 95 p.

5. Вернигорова В.Н., Таубе П.Р. Концентрационные автоколебания в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ // Журнал физ. химии. 1979. Т. 53. № 4. С. 966–969.
6. Вернигорова В.Н., Саденко С.М. О нестационарности физико-химических процессов, протекающих в бетонной смеси // Строительные материалы. 2017. № 1-2. С. 86–89.
7. Поваров В. Г. О некоторых издержках современного моделирования колебательных химических процессов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Химия. 2007. № 3. С. 75–87.
8. Кольцов Н. И. Автоколебания химических реакций в закрытой изотермической системе // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2023. Т. LXVII, № 2. С. 21–27.
9. Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. London, New York: John Wiley & Sons Ltd, 1971. 306 p.
10. Taylor, A. F. Mechanism and phenomenology of an oscillating chemical reaction // Progress in reaction kinetics and mechanism. 2002. Vol. 27, № 4. P. 247–325.
11. Vîlcu R., Bala D. Chemical oscillations in homogeneous systems. 1. Essential thermodynamic and kinetic conditions for the occurrence of oscillations. Analele Universității din București: Chimie, Anul XII (Serie nouă). 2003. Vol. I-II. P. 303–308.
12. Michalakis Ch., Fouillou J., Lupton R. C. Calculating the chemical exergy of materials // Journal of Industrial Ecology. 2021. Vol. 25, № 2. P. 274–287.
13. Vukojević V. B., Pejić N. D., Stanisavljev D. R., Anić S. R., Kolar-Anić L. Z. Determination of Cl^- , Br^- , I^- , Mn^{2+} , malonic acid and quercetin by perturbation of a non-equilibrium stationary state in the Bray–Liebhafsky reaction // The Analyst. 1999. Vol. 124, № 2. P. 147–152.
14. Ito Y., Nogawa M., Yoshida R. Temperature control of the Belousov-Zhabotinsky reaction // Langmuir. 2003. Vol. 19, № 23. P. 9577–9579.
15. Novak J., Thompson B. W., Wilson M. C. T., Taylor A. F., Britton M. M. Low frequency temperature forcing of chemical oscillations // Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. Vol. 13, № 26. P. 12321–12327.

16. Nabika H., Itatani M., Lagzi I. Pattern formation in precipitation reactions: The Liesegang phenomenon // *Langmuir*. 2020. Vol. 36, № 2. P. 481–497.
17. Götze J., Möckel R. Mineralogy, geochemistry and genesis of agate – A review // *Minerals*. 2020. Vol. 10, № 11. P. 1037-1–1037-51.
18. Vyšinka M. Growth and characteristics of Liesegang rings // *Proceedings of the 20th Annual Conference of Doctoral Students – Week of Doctoral Students 2011. Part III – Physics* (Eds. J. Safrankova and J. Pavlu). Prague: Matfyzpress, 2011. P. 147–154.
19. Chernavskii D.S., Polezhaev A.A., Müller S.C. A model of pattern formation by precipitation // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. 1991. Vol. 54, № 1-2. P. 160–170.
20. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 286 с.
21. Beneke K. Liesegang named in literature (Published 1826–2005). – Kiel: Christian-Albrechts Univ., 2006. 145 p.
22. Bird R. B. Theory of diffusion // *Advances in Chemical Engineering*. 1956. Volume 1. P. 155–239.
23. Flicker M., Ross J. Mechanism of chemical instability for periodic precipitation phenomena // *The Journal of Chemical Physics*. 1974. Vol. 60, № 9. P. 3458–3465.

Шабловский Ярослав Олегович – к.ф.-м.н., доцент энергетического факультета Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 691.322

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ:
ЧАСТЬ 3. ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И ВВЕДЕНИЯ
СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ**

О.В. Артамонова

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

**Адрес для переписки: Артамонова Ольга Владимировна,
E-mail: ol_artam@rambler.ru*

Данная статья продолжает серию публикаций, посвященных автономным методам самовосстановления цементных композитов, в частности, рассматриваются методы с применением технологий электроосаждения и введения сплавов с памятью формы. Обсуждаются основные используемые материалы и условия проведения самовосстановления цементных композитов по каждой из технологий. Показано, что технология электроосаждения восстанавливает трещины в железобетоне в водной среде. При этом повышается механическая прочность, водонепроницаемость, стойкость к карбонизации, устойчивость к проницаемости, коррозионная стойкость и удельное сопротивление железобетона. Технология введения сплавов с памятью формы, обеспечивает способность к восстановлению трещин, а также улучшает восстановление механических свойств цементного композита: прочности сцепления, прочности на изгиб, увеличение модуля Юнга и пластичности.

Ключевые слова: *самовосстанавливающиеся цементные композиты, автономные методы самовосстановления, технология электроосаждения, сплавы с памятью формы*

EXPERIMENTAL STUDIES OF SELF-HEALING CEMENTITIOUS COMPOSITES: PART 3. TECHNOLOGIES FOR ELECTRODEPOSITION AND INTRODUCTION OF SHAPE MEMORY ALLOYS

O. V. Artamonova

Voronezh State Technical University, 84, 20-letiya Oktyabrya St., Voronezh, 394006, Russian Federation.

**Address for correspondence: Artamonova Olga Vladimirovna,*

E-mail: ol_artam@rambler.ru

This article continues a series of publications devoted to autonomous methods of self-healing of cement composites, in particular, methods using electrodeposition technologies and the introduction of shape memory alloys are considered. The main materials used and conditions for self-healing of cement composites for each technology discussed. Electrodeposition technology has been shown to repair cracks in reinforced concrete in an aqueous environment. This increases the mechanical strength, water resistance and resistance to carbonization, resistance to permeability, corrosion resistance and resistivity of reinforced concrete. The technology of introducing shape memory alloys provides the ability to repair cracks, also improves the restoration of the mechanical properties of the cement composite: adhesive strength, bending strength, increase in Young's modulus and ductility.

Keywords: *Self-healing concrete composites, autonomous self-healing methods, electro-deposition technology, shape memory alloys*

Введение

В настоящее время в связи с растущей урбанизацией развивающихся стран и растущего населения мира, цементные композиты и бетоны на их основе будут оставаться самыми производимыми и потребляемыми строительными материалами. Например, установлено, что потребление цементного бетона пересчитанное на общее количество цемента, почти удвоится в ближайшие несколько десятилетий для двух крупнейших развивающихся стран Китая и Индии [1]. Однако, недостатки присущие цементным композитам (хрупкость, низкая прочность на разрыв, плохая деформируемость, образование множествен-

ных трещин) подвигают многих исследователей и практиков, к поиску методов улучшения свойств бетонов и повышения безопасности, эксплуатационной надежности и долговечности конструкций на их основе. Стоит отметить, что с учетом нынешней тенденции к крупномасштабным и сложным строительным инфраструктурам, в условиях чрезвычайно агрессивных сред, эффект многофакторной связи делает ситуацию еще более сложной.

Целью этой публикации является рассмотрение автономных методов самовосстановления цементных композитов и бетонов с применением технологии электроосаждения (electrodeposition technology) и введения сплавов с памятью формы (embedding shape memory alloy).

В настоящее время обе технологии являются достаточно изученными. В таблицах 1 и 2 представлен обзор наиболее применяемых материалов и условий проведения самовосстановления цементных композитов по этим технологиям.

Технология электроосаждения особенно подходит для ремонта морских судов и бетонные конструкции, расположенных в водной среде, поскольку для этого метода необходимы проводники (проводящий бетон), электричество и растворы электролиты. Самовосстановление цементных композитов при введении сплавов с памятью формы требует термической стимуляции, и часто используется для бетонных конструкций сложной формы.

Таблица 1

**Материалы и условия проведения эксперимента
по технологии электроосаждения**

Исходные растворы / химический состав добавок	Концентрация добавки, моль / л	Условия проведения эксперимента
Растворы электролитов / MgCl ₂ ZnSO ₄ AgNO ₃ CuCl ₂ Mg(NO ₃) ₂ CuSO ₄ Ca(OH) ₂ NaHCO ₃ MgSO ₄	0.1 0.05, 0.1, 0.25, 0.50 0.01 0.01 0.05, 0.1 0.01 0.1 0.1 0.05, 0.1, 0.25, 0.50	Постоянный ток [3 – 9]
Растворы электролитов / Na ₂ SiO ₃	0.05, 0.10, 0.20, 0.50	Постоянное напряжение [10]
Растворы электролитов /		

ZnSO ₄	0.25	Переменный ток [11]
MgSO ₄	0.25	

Таблица 2

Материалы и условия проведения автономного самовосстановления цементных композитов при введении сплавов с памятью формы

Используемые сплавы с памятью формы	Линейные размеры волокон, мм	Условия проведения эксперимента
Nitinol (NiTi) нити	-	Электрическое воздействие [12]
Семи проводной пучок NiTi	Диаметр (Ø) = 15,3	Электрическое воздействие [13]
Волокна NiTi	Ø = 0,67/0,93/0,96/1; Длина (L) = 50, Ø = 1; L = 44 – 49	Термическая обработка [14 – 17]
Волокна NiTiNb	Ø = 0,67 / 1,08; L = 50, Ø = 1; L = 29 – 35.	Термическая обработка [14, 15, 17]
NiTi провода / волокна	Ø = 2, Ø = 0,965; L = 30	Электрическое воздействие [18, 19]

Самовосстанавливающиеся цементные композиты, получаемые по технологии электроосаждения

Механизм самовосстановления железобетона, основанный на технологии электроосаждения, с учетом характеристик железобетона и состояния водной среды показан на рис. При подаче слабого постоянного тока между арматурой в железобетонных конструкциях и внешним электродом (анодом) вокруг арматуры произойдет электроосаждение, при этом в трещинах на поверхности бетона образуется барьерное покрытие из неорганических нерастворимых соединений, таких как ZnO, Mg(OH)₂, CaCO₃ и т.д. [3]. Таким образом, трещины в бетоне можно заполнить, а поверхность бетона герметизировать, предотвращая дальнейшую коррозию.

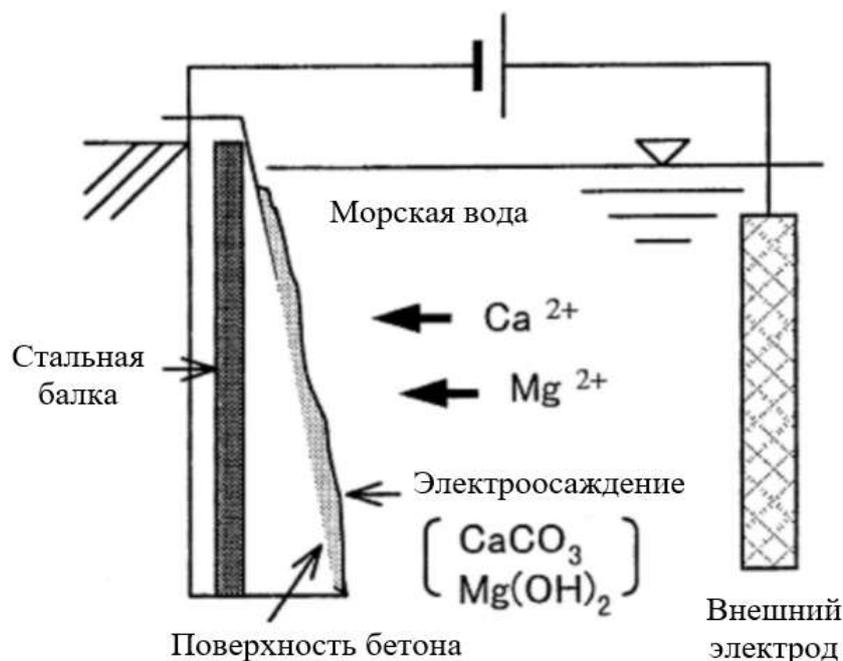


Рис. Схематическое изображение применения технологии электроосаждения в морских средах [7].

Как уже говорилось выше, данная электрохимическая технология требует выполнения следующих условий: наличие электропроводящего бетона, источника электрического тока и растворов электролитов. Технология электроосаждения обычно применяется для ремонта трещин в железобетоне в водных средах. В 1999 году Otsuki и др. [2] применили метод электроосаждения для ремонта растрескавшегося железобетона и обнаружили, что образовавшиеся продукты электроосаждения могут обеспечить надежную защиту материалов. В 2001 году Ryu [8] обнаружили, что при высыхании усадочные трещины шириной 0,05 – 0,10 мм почти полностью залечиваются в течении 14 дней эксперимента при использовании метода электроосаждения. При этом продуктами электроосаждения являются ZnO , $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, CuO , Ag и $CuSO_4$, если исходные иммерсионные растворы содержат $ZnSO_4$, $MgCl_2/Mg(NO_3)_2$, Ca^{2+} , $CuCl_2$, $AgNO_3$ и $Cu_4SO_4(OH)_6$, соответственно. Слои этих осаждаемых неорганических соединений, обеспечивали физический барьер, изоляцию трещин в бетоне [5, 8].

Стоит отметить, что в исследовании Ryu [4] трещины размером до 1 мм полностью заживали через 30 суток при погружении образцов в раствор $ZnSO_4$.

При этом скорость закрытия трещин вначале быстро возрастала, затем замедлялась, но в конечном итоге достигла высокого значения, вплоть до 100 % [67 – 69]. Ryu и Otsuki [7] обнаружили, что при выборе $ZnSO_4$ в качестве иммерсионного раствора толщина электроосажденного слоя на поверхности бетона составляла около 0,5 – 2 мм, а проникновение продуктов электроосаждения достигало примерно 2 мм и 8 мм для трещин шириной 0,2 мм и 0,6 мм, соответственно. Chu и др. [6] также установили, что глубина заполнения трещин составляла от 4,5 до 13,2 мм для железобетона, погруженного в раствор $ZnSO_4$. В результате с помощью технологии электроосаждения повышены механическая прочность, водонепроницаемость, стойкость к карбонизации, устойчивость к проницаемости, коррозионная стойкость и удельное сопротивление железобетона [7 – 9].

В настоящее время исследованы основные параметры процесса залечивания трещин: время заживления, состав растворов электролитов, водоцементное соотношение, необходимые плотность тока и приложенное напряжение. Среди исследованных растворов электролитов ($MgCl_2$, $ZnSO_4$, $AgNO_3$, $CuCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $Ca(OH)_2$, $NaHCO_3$) наиболее подходящими по продуктам осаждения внутри и снаружи строительных растворов являются $MgCl_2$ и $ZnSO_4$ [5].

Jiang и др. [3] исследовали влияние метода электроосаждения на эффективность самовосстановления бетонных стоек путем имитации растрескавшегося бетона в виде пористого бетона. Они обнаружили, что общий коэффициент пустот пористого бетона мало влияет на эффективность применения электроосаждения в раннем возрасте твердения. Увеличение плотности тока, концентрации раствора электролита и температуры раствора, повышение водоцементного (В/Ц) соотношения могут способствовать ускоренному осаждению продуктов или закрытию трещин. Увеличение В/Ц отношения, также способствует закрытию трещин, поскольку приводит к увеличению пористости и снижению удельного сопротивления бетона. Установлено, что переменный ток оказывает лучший эффект заживления, чем постоянный ток, поскольку переменный ток

способствует более высокому коэффициенту увеличения количества продуктов осаждения, большему покрытию поверхности и большей глубине заполнения трещин. Анализ микроструктуры показывает, что переменный ток преобразует структуру продуктов осаждения из пористой в однородную, плотную, слоистую без изменения состава [11]. Таким образом, в работах [3, 4, 6, 9] показано, что при подходящих технологических параметрах процесса электроосаждения можно повышать прочность и долговечность железобетона.

Самовосстановление цементных композитов и бетона на основе технологии введения сплавов с памятью формы

Сплав с памятью формы (СПФ) обладает памятью формы, переходя из мартенситной фазы в аустенитную фазу при нагревании. Это означает, что форма (длина и диаметр) предварительно напряженного СПФ в бетоне может быть восстановлена под действием тепловой энергии (обычно электрического тока), тем самым заживляя трещины, т.е. проявляя способность к самовосстановлению [12]. СПФ имеют различный химический состав, наиболее часто используемым для бетона является сплав NiTi. Результаты экспериментальных исследований и результаты моделирования процессов показывают, что применение СПФ позволяет устранить трещины в цементных композитах (табл. 3).

Нагретые проволоки СПФ могут быстро закрывать трещины после нагрузки, демонстрируя высокий потенциал для устранения аварийных повреждений в бетонных конструкциях [18, 22]. По сравнению с проводами СПФ, комбинация проводов СПФ и хрупких волокон, содержащих клеящие вещества, может лучше восстанавливать тонкие трещины [22]. Помимо обеспечения способности к восстановлению трещин, СПФ также улучшает восстановление механических свойств: прочность сцепления, прочность на изгиб, увеличение модуля Юнга и пластичности цементных композитов, благодаря эффекту восстановления памяти формы [17 – 19, 21].

Таблица 3

Изменение состояния трещины в цементных балках, модифицированных сплавами с памятью формы до и после нагрева

Сплав с памятью формы (СПФ)	Температура, °С	Трещины (мм)		Степень восстановления трещин $(w_0 - w_1) / w_0, \%$
		До нагрева w_0	После нагрева w_1	
NiTi (количество: 4) [18]	110	3,98	0,65	83,7
Провода СПФ (2 мм) [23]	110	0,28	0,27	4,1
Провода СПФ (3 мм) [23]	110	0,28	0,26	8,5
Провода СПФ (4 мм) [23]	110	0,28	0,23	16,5
Прямое NiTi волокно (количество: 5) [19]	-	0,58	0,29	50,0
Изогнутое NiTi волокно (количество: 5) [19]	-	0,38	0,15	60,5
Прямое NiTi волокно (количество: 5) [19]	-	0,28	0,09	67,8
Изогнутое NiTi волокно (количество: 5) [19]	-	0,56	0,05	91,0
Прямое NiTi волокно (количество: 2) [14]	125	0,56	0,15	73,2
Прямое NiTi волокно (количество: 3) [14]	125	0,53	0,04	92,4
Прямое NiTi волокно (количество: 4) [14]	125	0,57	0,00	100
Изогнутое NiTi волокно (количество: 2) [14]	125	0,49	0,27	44,9
Изогнутое NiTi волокно (количество: 3) [14]	125	0,53	0,28	47,2
Изогнутое NiTi волокно (количество: 4) [14]	125	0,56	0,22	62,5
Прямое волокно NiTiNb (количество: 2) [14]	125	0,53	0,3	43,4
Прямое волокно NiTiNb (количество: 3) [14]	125	0,54	0,29	46,2
Прямое волокно NiTiNb (количество: 4) [14]	125	0,56	0,14	76,8

Например, Li и др. [18] установили, что прогиб бетонной балки в середине пролета уменьшался на 74,3 % с минимальным прогибом 1,27 мм, когда температура повышалась примерно до 110 °С. Li и др. [13] показали, что восстановление, связанное с эффектом памяти формы пучков СПФ в смарт-бетонных балках, можно контролировать, причем эта зависимость пропорциональна температуре прогрева пучков СПФ. Прогиб, создаваемый пучками СПФ в среднем пролете балки, составлял примерно 0,44 мм, а средняя устойчивость к перегрузке каждой балки составляла около 2,98 кН. Смещение бетонной балки в середине пролета, вызванное увеличением температуры окружающей среды, было примерно в 12 раз больше, чем вызванное восстанавливающей силой пучков СПФ. Choi и др. [19] оценили способность балок из цементного раствора к восстановлению трещин по степени восстановления трещины и коэффициенту восстановления прогиба с четырьмя типами волокон NiTi (табл. 3).

Прямое тонкое волокно и изогнутое на концах волокно («собачья кость») имеют коэффициент восстановления прогиба больше 1,0. Li и др. [20] провели сравнительное исследование самовосстановления трех видов железобетона: обычного железобетона, армированного железобетона и железобетона, модифицированного СПФ. Они заметили, что балки армированного бетона и бетона, модифицированного СПФ, демонстрируют определенную закономерность по распределению повреждений (наблюдаются множественные микротрещины шириной менее 40 мкм), при этом в последнем случае наблюдалась минимальная остаточная деформация и полное самовосстановление трещин при циклической нагрузке на изгиб.

Изменение формы СПФ до и после термообработки повышается его сопротивление при выдергивании, что также подтверждается экспериментальными исследованиями, которые рассматривали влияние различных параметров СПФ (форма, тип и размер) на сопротивление выдергиванию и закрытие трещин. Было установлено [16, 17], что короткий период термообработки сокращает длину волокон СПФ, но увеличивает их диаметр. Первый фактор может вызвать эффекты предварительного напряжения и увеличить модуль Юнга цементных композитов, а второй фактор может повысить сопротивление выдергиванию, что приведет к большему потенциалу восстановления трещин. Более того, сопротивление выдергиванию деформированных волокон СПФ, особенно волокон в форме «собачьей кости», обычно было выше, чем у прямых волокон СПФ [15, 19].

Однако Lee и др. пришли к другому выводу: прямые волокна показали большую остаточную прочность и коэффициент закрытия трещин после растрескивания, чем волокна в форме «собачьей кости». Это может быть связано с тем, что предварительная активация эффекта памяти формы на обоих концах волокон вызывала уменьшение общей длины волокон в форме «собачьей кости», т.е. уменьшение общей длины адгезии в системе «цементная матрица – армирующее волокно» [14]. В отличие от волокон СПФ, деформированных на концах и извитых, волокна СПФ в форме «собачьей кости» продемонстрирова-

ли лучшее улучшение прочности сцепления после термообработки. Деформированные волокна СПФ состава NiTiNb показали более высокое сопротивление выдергиванию и восстановление трещин, чем деформированные волокна NiTi, хотя для прямых волокон данного состава наблюдается обратная взаимосвязь [76, 80]. Согласно анализу, проведенного методом конечных элементов, больший диаметр СПФ и меньший коэффициент армирования способствуют улучшению ремонтпригодности [23].

Экспериментальные результаты Sherif и др. [21] показывают, что цементный раствор с волокнами СПФ длиной 30 мм демонстрировал лучшие характеристики восстановления трещин, чем цементный раствор с волокнами СПФ длиной 20 мм, поскольку более короткие волокна могут вызывать остаточную деформацию при высоких уровнях деформации. Добавление 1,0 % волокон СПФ позволило цементному раствору достичь минимального распространения трещин и максимальной скорости восстановления трещин.

Заключение

В этой статье рассмотрены особенности использования автономных методов самовосстановления цементных композитов с помощью технологий электроосаждения и введения сплавов с памятью формы. Очевидно, что в будущем новое поколение самовосстанавливающегося бетона с высокой эффективностью самовосстановления будет развиваться в различных областях строительства (в частности, для изготовления конструкций в водных средах), интегрированных технологиях восстановления, а также в массовом производстве, при условии и низкой рыночной стоимости.

References

1. Zhang W., Zheng Q., Ashour A., et al. Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: A review // *Composites Part B*. 2020. V. 189. Pp. 107892.

2. Otsuki O., Hisada M., Ryu J.S., et al. Rehabilitation of concrete cracks by electrodeposition // *Concrete International*. 1999. V. 21(3). Pp. 58 – 63.
3. Jiang Z., Xing F., Sun Z., et al. Healing effectiveness of cracks rehabilitation in reinforced concrete using electrodeposition method // *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. 2008. V. 23(6). Pp. 917 – 922.
4. Ryu J.S. Influence of crack width, cover depth, water – cement ratio and temperature on the formation of electrodeposits on the concrete surface // *Magazine of Concrete Research*. 2003. V. 55(1). Pp. 35 – 40.
5. Otsuki N., Ryu J.S. Use of electrodeposition for repair of concrete with shrinkage cracks // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2001. V. 13(2). Pp. 136 – 142.
6. Chu H., Jiang L., Xiong C., et al. Use of electrochemical method for repair of concrete cracks // *Construction and Building Materials*. 2014. V. 73. Pp. 58 – 66.
7. Ryu J.S., Otsuki N. Crack closure of reinforced concrete by electrodeposition technique // *Cement and Concrete Research*. 2002. V. 32. Pp. 159 – 164.
8. Ryu J.S. An experimental study on the repair of concrete crack by electrochemical technique // *Materials and Structures*. 2001. V. 34(241). Pp. 433 – 437.
9. Ryou J.S., Otsuki N. Experimental study on repair of concrete structural members by electrochemical method // *Scripta Materialia*. 2005. V. 52(11). Pp. 1123 – 1127.
10. Xu J., Shan H., Zhang C., et al. Surface coating treatment and densification of mortar by electrodeposition method // *Magazine of Concrete Research*. 2016. V. 68(2). Pp. 69 – 79.
11. Chu H., Jiang L., Song Z., et al. Repair of concrete crack by pulse electrodeposition technique // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 148. Pp. 241 – 248.
12. Maji A.K., Negree I. Smart prestressing with shape-memory alloy // *Journal of Mechanical Engineering*. 1998. V. 124(10). Pp. 1121 – 1128.

13. Li L., Li Q., Zhang F. Behavior of smart concrete beams with embedded shape memory alloy bundles // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2007. V. 18(10). Pp. 1003 – 1014.
14. Lee K.J., Lee J.H., Jung C.Y., Choi E. Crack-closing performance of NiTi and NiTiNb fibers in cement mortar beams using shape memory effects // *Composite Structures*. 2018. V. 202. Pp. 710 – 718.
15. Kim D.J., Kim H.A., Chung Y.S., Choi E. Pullout resistance of deformed shape memory alloy fibers embedded in cement mortar // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2016. V. 27(2). Pp. 249 – 260.
16. Kim D.J., Kim H.A., Chung Y.S., Choi E. Pullout resistance of straight Ni-Ti shape memory alloy fibers in cement mortar after cold drawing and heat treatment // *Composites Part B*. 2014. V. 67. Pp. 588 – 594.
17. Kyoung M., Joo D., Chung Y., Choi E. Direct tensile behavior of shape-memory alloy fiber-reinforced cement composites // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 102. Pp. 462 – 470.
18. Li H., Liu Z., Ou J. Behavior of a simple concrete beam driven by shape memory alloy wires // *Smart Materials and Structures*. 2006. V. 15(4). Pp. 1039 – 1046.
19. Choi E., Kim D.J., Chung Y.S., et al. Crack-closing of cement mortar beams using NiTi cold-drawn SMA short fibers // *Smart Materials and Structures*. 2015. V. 24(1). Pp. 015018.
20. Li X., Li M., Song G. Energy-dissipating and self-repairing SMA-ECC composite material system // *Smart Materials and Structures*. 2015. V. 24. Pp. 025024.
21. Sherif M.M., Khakimova E.M., Ozbulut O.E., et al. Behavior of mortar beams with randomly distributed superelastic shape memory alloy fibers // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2018. V. 29(4). Pp. 684 – 695.
22. Kuang Y., Ou J. Self-repairing performance of concrete beams strengthened using superelastic SMA wires in combination with adhesives released from hollow fibers // *Smart Materials and Structures*. 2008. V. 17(2). Pp. 025020.

23. Li S., Liang Q., Li J. Finite element analysis for the crack self-repairing behavior of the concrete beam embedded shape memory alloy // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. V. 507. Pp. 455 – 459.

Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов, ВГТУ

УДК 691.32

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА
ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО БЕТОНА
НА ОСНОВЕ ПЕСЧАНИКА**

Ф.Л. Янготикала^{1*}, В.Т. Перцев¹, А.А. Леденев^{2*}

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

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

**Адреса для переписки: Янготикала Флавьен Локомба, e-mail:
flayanlok@gmail.com, Леденев Андрей Александрович, e-mail: ledenoff@mail.ru*

Представлены результаты оценки эффективности комплексных органо-минеральных добавок (ОМД), включающих вулканические породы туфа и пепла, а также суперпластификаторы различного вида. Установлено влияние ОМД на структурообразование и свойства затвердевших цементных систем. Показано, что ОМД, включающие вулканические породы туфа и пепла, а также аналогичные им сырьевые материалы Демократической Республики Конго (ДР Конго) могут быть успешно применены для получения высококачественного (высокопрочного) бетона на основе песчаника.

Ключевые слова: высококачественный бетон, органоминеральные добавки, свойства цементного камня, структурообразование цементного камня.

**INFLUENCE OF ORGANIC-MINERAL ADDITIVES ON PROPERTIES
OF CEMENT SYSTEMS FOR HIGH PERFORMANCE CONCRETE
ON THE BASIS OF SANDSTONE**

F.L. Yangotikala^{1}, V.T. Pertsev¹, A.A. Ledenev^{2*}*

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

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

**Corresponding author: F.L. Yangotikala, e-mail: flayanlok@gmail.com,
A.A. Ledenev, e-mail: ledenoff@mail.ru*

Outcomes of an estimation of efficiency complex organic-mineral additives (OMA), switching on volcanics tuf and ashes, and also superplastifiers of a various sort are presented. Influence OMA on structurization and property of harden cement systems is positioned. It is shown, that OMA, switching on volcanics of a tuf and ashes, and also raw materials of Democratic Republic Congo (DR Congo) analogous to them can be successfully applied to deriving of high performance (high-strength) concrete on the basis of sandstone.

Keywords: high performance concrete, organic-mineral additives, properties of a cement stone, structurization of a cement stone.

Введение. В настоящее время цементный бетон и изделия на его основе являются основными строительными материалами для зданий и сооружений различного функционального назначения. Использование в конструкциях бетонов, обладающих прочностью более 60 МПа, дает возможность значительно увеличить долговечность при относительно низкой материалоемкости [1].

Технология высокопрочных бетонов базируется на применении как индивидуальных химических модификаторов, улучшающих удобоукладываемость бетонных смесей и способствующих повышению физико-механических показателей, так и комплексных добавок, включающих несколько компонентов различного функционального назначения [2–6].

Повышение эффективности получения высококачественных бетонов в странах, где неразвита индустрия строительных материалов может быть реализовано за счет разработок составов и технологии с применением местного доступного минерального сырья.

В ранее выполненных исследованиях проведен анализ минеральных ресурсов ДР Конго для разработки составов и технологии высококачественного бетона [7]. Установлено, что в качестве заполнителя доступным и эффективным материалом является песчаник – типа аркоз, месторождения которого расположены во многих регионах ДР Конго. Экспериментально определены основные характеристики песчаника: марка по дробимости М800, марка по истираемости И1, плотность 2564 кг/м³, водопоглощение 2,8 %.

В качестве вяжущего предполагается использование портландцемента типа ЦЕМ I класса 42,5, производители которого сконцентрированы в трех наиболее развитых районах ДР Конго.

Для модифицирования структуры цементного камня и улучшения свойств бетона, предполагается применение комплексных ОМД на основе минеральных компонентов вулканической природы месторождений ДР Конго – туфа, пепла, перлита.

В рамках работы, направленной на совершенствование технологии производства высококачественного бетона на основе минеральных ресурсов ДР Конго, предполагается реализация нескольких этапов исследований. Первой этап направлен на исследование структурообразования и свойств цементных систем, модифицированных комплексными ОМД, включающими минеральные компоненты, а также их аналоги, рассматриваемые в качестве перспективных и доступных материалов природного происхождения ДР Конго. Следующий этап

направлен на отработку составов и исследование физико-механических свойств высокопрочного бетона, включающего в качестве заполнителя – песчаник месторождений ДР Конго с оптимальными характеристиками.

В данной работе приведены результаты оценки эффективности комплексных добавок – ОМД, включающих дисперсные частицы вулканических пород – туф, пепел и поверхностно-активные вещества (ПАВ) различного вида.

Цель работы – исследование влияния комплексных ОМД, включающих вулканические породы туфа и пепла, на свойства цементных систем для получения высококачественного бетона.

Методика исследований, сырьевые материалы

Исследуемые комплексные ОМД включали вулканические породы туфа и пепла, а также их аналоги, как наиболее распространенные минеральные компоненты природного происхождения ДР Конго. Характеристики компонентов представлены в таблице 1. Предварительная подготовка вулканического туфа и пепла включала измельчение до дисперсности частиц 700 м²/кг.

Таблица 1

Характеристики минеральных компонентов ОМД

№ п/п	Компонент	Дисперсность частиц, м ² /кг	Основные химические вещества, %						
			SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	Na ₂ O+ K ₂ O	MgO	прочее
1	туф	700	75,0	1,3	15,3	1,8	5,2	1,3	0,1
2	пепел	700	74,0	1,2	14,5	1,5	7,6	1,1	0,1

Химическими компонентами ПАВ в составе предлагаемых комплексных ОМД являлись:

1) суперпластификатор С-3, который включает сульфированные нафталинформальдегидные соединения;

2) Кратасол ПФМ – на основе нафталинсульфоната.

В таблице 2 приведены характеристики комплексных ОМД, их состав и дозировка компонентов. Оценку свойств цементных систем, модифицирован-

ных ОМД осуществляли на портландцементе класса ЦЕМ I 42,5Н с удельной поверхностью 330 м²/кг. Оценивались прочностные показатели затвердевших цементных систем, включающих ОМД. Испытания проводились на образцах цементного камня 50×50×50 мм. Условия подготовки, твердения и испытания образцов соответствовали стандартам на испытания цементных систем в возрасте 28 суток.

Таблица 2

Характеристики комплексных ОМД, состав и дозировка компонентов

№ п/п	Состав и дозировка компонентов ОМД, % от массы цемента		Способ подготовки ОМД
	минеральный компонент	химический компонент	
1	туф 10 %	С-3 0,8 %	Совместный помол в сухом виде проводили в шаровой мельнице в течение 15 минут
2		Кратасол ПФМ 0,8 %	
3	пепел 10 %	С-3 0,8 %	
4		Кратасол ПФМ 0,8 %	

Для рентгенофазового анализа формирующейся в ходе твердения цементной системы применяли дифрактометр ARL X'TRA. В данной установке применяется CuK_α – излучение с $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Анализ проводили с использованием рентгенометрической картотеки ASTM. Для оценки структурных изменений применяли метод сканирующей электронной микроскопии на установке JSM-6380 LV при увеличении в 2000 раз.

Результаты исследований

Обобщенные результаты определения свойств исследуемых систем представлены в таблице 3. Установлено, что наибольшие значения прочности цементного камня до 85,4 МПа зафиксированы в составах с ОМД, включающими туф. Данные результаты обусловлены высокими значениями водоредуцирующего действия суперпластификатора (снижения В/Ц до 0,27) и активной роли минерального компонента в процессах гидрато- и структурообразования.

Таблица 3

Влияние ОМД на свойства цементных систем

№ п/п	Состав ОМД		Рас- плав, см	В/Ц- отношение	Прочность на сжатие, МПа
	минеральный компонент	ПАВ			
1	без добавок		12–13	0,37	57,6
2	туф	С-3		0,27	85,4
3	пепел			0,26	79,5
4	туф	Кратасол ПФМ		0,3	83,6
5	пепел			0,27	77,1

По полученной рентгенограмме выявлено (рис. 1, а), что для цементного камня, не содержащего ОМД характерно образование: портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $d = 4,93; 3,11; 2,63; 1,93; 1,796; 1,69; 1,48 \text{ \AA}$; негидратированного алита $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – $d = 3,03; 2,78; 2,75; 2,61; 1,76; 1,48$; гидросиликатов кальция CSH (II) с соотношением $\text{Ca}/\text{SiO}_2 = 1,5\text{--}2$ – $d = 3,07; 2,85; 2,8; 2,4; 2,16; 2,00; 1,83; 1,56 \text{ \AA}$; гидросиликатов кальция CSH (I) с соотношением $\text{Ca}/\text{SiO}_2 < 1,5$ – $d = 3,07; 2,8; 1,83; 1,67 \text{ \AA}$; этtringита – $d = 9,73; 5,61; 4,98; 4,69; 3,88; 3,48; 3,24; 2,77; 2,56; 2,209; 2,15 \text{ \AA}$; шестиводного гидроалюмината кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – $d = 5,14; 4,45; 3,37; 3,15; 2,82; 2,3; 2,23; 2,04 \text{ \AA}$ [8].

В цементном камне, модифицированном предлагаемыми ОМД (рис. 1, б) характерно увеличение таких минералов как гидросиликаты кальция CSH (II) с соотношением $\text{Ca}/\text{SiO}_2 = 1,5\text{--}2$ – $d = 3,07; 2,85; 2,8; 2,4; 2,16; 2,00; 1,83; 1,56 \text{ \AA}$ и CSH (I) с соотношением $\text{Ca}/\text{SiO}_2 < 1,5$ – $d = 3,07; 2,8; 1,83; 1,67 \text{ \AA}$. Изменения минерально-фазового состава обусловлены активностью кремнезема (SiO_2 более 70 %) в составе вулканических пород туфа и пепла [8].

Анализ электронно-микроскопических испытаний показал взаимосвязь прочностных показателей затвердевшей системы с микроструктурой (рис. 2). Установлено, что микроструктура цементного камня, модифицированного комплексной ОМД (рис. 2, а), является более плотной и однородной с наличием сформированных кристаллических новообразований, заполняющих поро-

характеристики цементного камня. Предлагаемые составы ОМД могут быть успешно применены для получения высококачественного (высокопрочного) бетона на основе песчаника месторождений ДР Конго.

Список литературы

1. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: АСВ, 2006. 368 с.
2. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Дондуков В.Г. Цементы и добавки для производства высококачественных бетонов // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 4–10.
3. Калашников В.И., Тараканов О.В. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения // Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 62–67.
4. Иващенко Ю.Г., Козлов Н.А. Исследование влияния комплексного органоминерального модификатора на процессы структурообразования и кинетику набора прочности цементных композиций // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 4 (49). С. 15–18.
5. Muhsen Salem, Salahaldeen Alsadey Megat Johari Effect of superplasticizer dosage on workability and strength characteristics of concretes // Journal of Mechanical and Civil Engineering. 2016. Vol. 13, Issue 4 Ver. VII. Pp. 153–158.
6. Duanle Li, Dongmin Wang , Caifu Ren, Yafeng Rui. Investigation of rheological properties of fresh cement paste containing ultrafine circulating fluidized bed fly ash // Construction and Building Materials. 2018. № 188. Pp. 1007–1013.
7. Янготикала Ф.Л., Перцев В.Т., Леденев А.А. Анализ минеральных ресурсов Демократической Республики Конго для получения высококачественных бетонов // Химия, физика и механика материалов. 2024. № 1(40). С. 43-62.
8. Леденев А.А., Козодаев С.П., Перцев В.Т., Баранов Е.В., Загоруйко Т.В., Внуков Д.Н. Механизмы действия различных видов органоминеральных добавок в цементной системе // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. № 9. С. 8–19.

Reference

1. Bazhenov Yu.M., Demyanova V.S., Kalashnikov V.I. Modified high-quality concretes. Moscow: ASV, 2006. 368 p.
2. Kaprielov S.S, Sheinfeld A.V., Dondukov V.G. Cements and additives for producing high-strength concretes // *Construction Materials*. 2017. № 11. Pp. 4–10.
3. Kalashnikov V.I., Tarakanov O.V. About the use of complex additives in concretes of a new generation // *Construction Materials*. 2017. No. 1–2. Pp. 62–67.
4. Ivashchenko Yu.G., Kozlov N.A. Investigation of the effect of a complex organomineral modifier on the processes of structure formation and the kinetics of strength gain of cement compositions // *Bulletin of BSTU named after V.G. Shuhova*. 2011. No. 4 (49). Pp. 15–18.
5. Muhsen Salem, Salahaldeen Alsadey Megat Johari Effect of superplasticizer dosage on workability and strength characteristics of concretes // *Journal of Mechanical and Civil Engineering*. 2016. Vol. 13, Issue 4 Ver. VII. Pp. 153–158.
6. Duanle Li, Dongmin Wang , Caifu Ren, Yafeng Rui. Investigation of rheological properties of fresh cement paste containing ultrafine circulating fluidized bed fly ash // *Construction and Building Materials*. 2018. № 188. Pp. 1007–1013.
7. Yangotikala F.L., Pertsev V.T., Ledenev A.A. The analysis of mineral resources of democratic republic congo for production of high performance concretes // *Chemistry, physics and a mechanics of materials*. 2024. № 1 (40). Pp. 43–62.
8. Ledenev A.A., Kozodaev S.P., Pertsev V.T., Baranov E.V., Tzagoruiko T.V., Vnukov D.N. Mechanisms of act of various kinds organic-mineral additives in cement system // *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova = Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov*. 2021. № 9. Pp. 8–19.

Янготикала Флавьен Локомба – аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

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

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

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.179.152:696

**ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В ТЕХНОЛОГИИ
САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ**

М.А. Шведова

Воронежский государственный технический университет,

Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Адрес для переписки: Шведова Мария Александровна, e-mail: marishwedowa@mail.ru

В работе рассмотрены особенности влияния наноразмерных частиц и добавок на их основе на процессы самовосстановления цементных композитов. Осуществлен анализ отечественной и зарубежной литературы по тематике статьи, в соответствии с которым выявлены наноразмерные частицы, наиболее часто используемые в качестве заживляющих агентов для самовосстанавливающихся цементных композитов, рассмотрены особенности их применения.

Ключевые слова: цементные композиты, модифицирование, наноразмерные добавки, самовосстановление

**APPLICATION OF NANOMATERIALS IN THE TECHNOLOGY OF
SELF-HEALING CEMENT COMPOSITES**

M.A. Shvedova

Voronezh State Technical University, Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letia

Oktiabria, 84

Corresponding author: Maria A. Shvedova, e-mail: marishwedowa@mail.ru

The study contains information about features influence of the nanoscale particles and additives based on them on the self-healing process of cement-based composites. The analysis of domestic and foreign literature on the subject of the article was carried out, according to which the main nanoscale particles used as healing agents for self-healing cement composites were identified, the features of their application were considered.

Keywords: cement composites, modification, nanosize additives, self-healing

Введение. Появление и развитие новых строительных технологий, рост темпов современного строительства требуют усовершенствования существующих и создания новых цементных композитов, обладающих комплексом эксплуатационных свойств, обеспечивающих надежность и долговечность конструкций, зданий и сооружений. Известно, что воздействие различных внешних и внутренних факторов, например, таких как изменение температуры и влажности, действие агрессивных веществ, собственные усадочные деформации, в процессе эксплуатации может приводить к нарушению структуры цементного композита и образованию различного рода трещин [1, 2].

В настоящее время, используются различные рецептурно-технологические факторы, позволяющие снизить вероятность возникновения и развития трещин в цементном композите. К таким факторам можно отнести химико-минералогический состав и гранулометрию вяжущего, заполнителей и наполнителей, механохимическую активацию поверхности при помоле и перемешивании, укладку и уплотнение смеси, использование добавок и другие [3, 4]. Однако, несмотря на многообразие применяемых технологических способов и приёмов, полностью исключить образование и рост трещин в цементном композите невозможно.

В связи с этим интересной представляется проблема разработки и исследования самовосстанавливающихся цементных композитов, способных к самозалечиванию возникающих микротрещин и дефектов, и, соответственно, полному или частичному восстановлению прочностных показателей. Наиболее простым и доступным способом инициирования процессов самовосстановления структуры цементных композитов является использование химических добавок, которые в данном случае будут выполнять роль заживляющих агентов [5]. С этой целью могут использоваться вещества органической и неорганической природы, биологические объекты (рис. 1). Анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы позволил установить, в качестве заживляющих

агентов используются бактерии [6 – 10], минеральные [11 – 13] и расширяющие [14 – 17] добавки, полимерные вещества [18, 19], наночастицы [20 – 31].

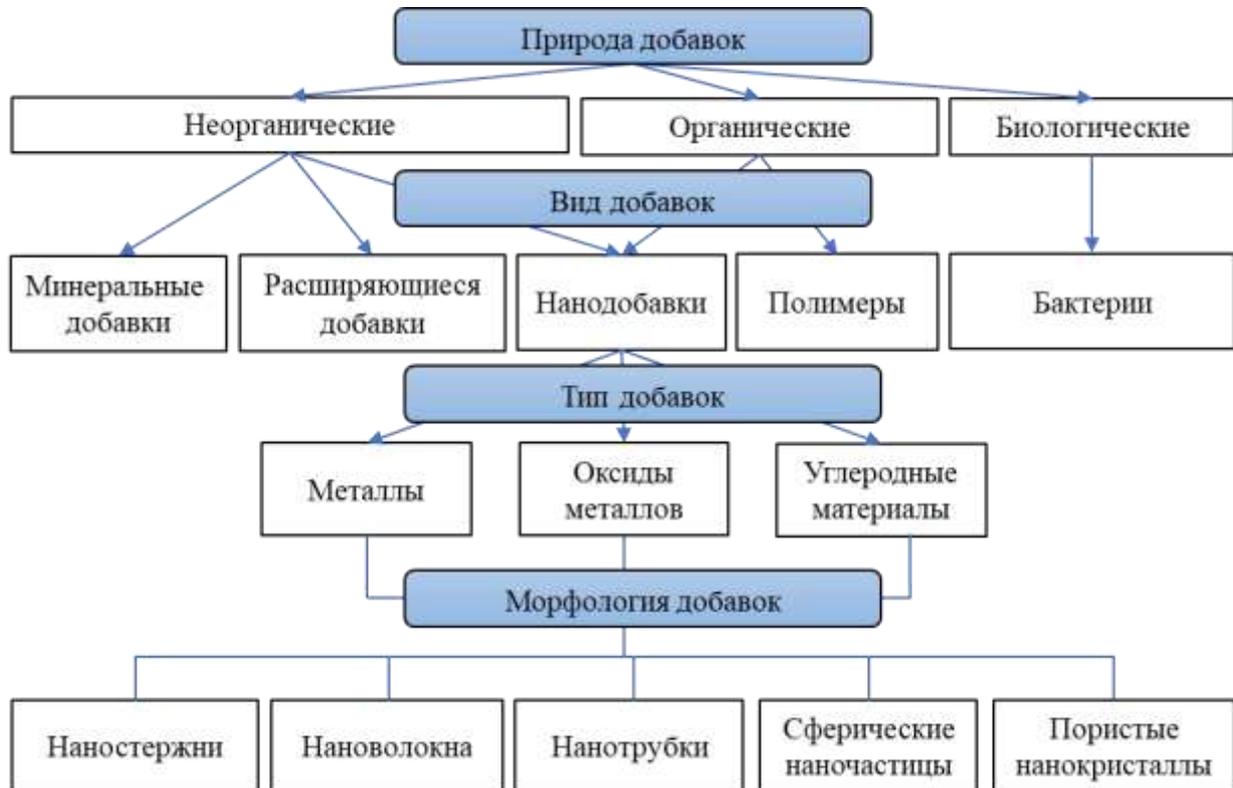


Рисунок 1 – Основные виды добавок, применяемых при создании самовосстанавливающихся цементных композитов

Данная работа является логическим развитием серии публикаций [32 – 34], выполненных под руководством Артамоновой О.В. и посвященных рассмотрению процессов самовосстановления в различных современных композиционных материалах, в том числе и в цементных.

Цель данной работы состояла в оценке эффективности применения наноразмерных частиц для получения самовосстанавливающихся цементных композитов.

Механизмы самовосстановления цементных композитов. В основе процессов самовосстановления цементных композитов лежат механизмы, классификацию которых можно провести по следующим признакам: по природе

протекающих процессов и по способу инициирования процесса. В результате реализации тех или иных механизмов формируются кристаллические или аморфные новообразования различной морфологии, которые заполняют образовавшуюся трещину, тем самым «заживляя» нарушенную структуру цементного камня и полностью (или частично) восстанавливая прочностные свойства цементного композита.

В зависимости *от природы процессов*, протекающих при самовосстановлении структуры материалов, механизмы можно разделить на две взаимосвязанные категории: *физические и химические*. В основе физических механизмов лежат такие явления как адсорбция, изменение структуры пористости матрицы, изменение свойств поверхности берегов трещины за счет целенаправленного внешнего воздействия (пассивация поверхности, окисление при нагревании, изменение шероховатости поверхности и т.п.). Химические механизмы самовосстановления связаны с протеканием химических реакций, в результате которых образуются продукты, способные к заполнению образовавшихся трещин. К таким реакциям можно отнести реакции гидратации, кристаллизации, осаждения, комплексообразования и хелатирования [35, 36], а также реакции, связанные с физико-химическими превращениями полимеров (золь-гель реакции, набухание, сшивание, изменение первоначальной формы и т.п.) [37, 38].

Наиболее общим и распространенным признаком классификации процессов самовосстановления является *способ инициирования процесса*. Согласно данному признаку механизмы самовосстановления можно разделить на *аутогенный (естественный) и искусственный*.

В основе аутогенного (естественного) самовосстановления лежат два взаимосвязанных физико-химических процесса, протекающих в цементном камне:

- 1) непрерывная гидратация портландцементного клинкера, в результате которой формируются дополнительные гидратные фазы CSH ;
- 2) растворение и последующая карбонизация гидроксида кальция $(Ca(OH)_2)$, приводящая к образованию карбоната кальция $(CaCO_3)$.

Таблица 1 – Продукты гидратации, образующиеся при естественном и искусственном самовосстановлении и основные химические реакции, приводящие к их образованию

		Продукт / результат гидратации	Химические реакции, приводящие к их образованию
Механизмы самовосстановления	Аутогенный (естественный)	Гидратные новообразования цементного камня (гидроксид кальция, этtringит, гидроалюмоферрит)	<u>Реакции гидратации основных минералов портландцементного клинкера</u> $2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH$ $2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH$ $C_3A + 3CSH_2 + 26H \rightarrow C_6AS_3H_{32}$ $2C_3A + C_6AS_3H_{32} + 4H \rightarrow 3C_4ASH_{12}$ $C_4AF + 10H + 2CH \rightarrow C_6AFH_{12}$
		Карбонат кальция	<u>Реакции карбонизации гидроксида кальция</u> $H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$ $H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$ $HCO_3^- \rightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$ $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$ $Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + H^+$
		Карбонат магния	<u>Реакции карбонизации гидроксида магния</u> $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$ $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$ $5Mg^{2+} + 4CO_3^{2-} + 2OH^- + xH_2O \rightarrow 4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot xH_2O$ $Mg^{2+} + HCO_3^- + OH^- + 2H_2O \rightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O$
	Искусственный	Гидратные новообразования цементного камня	<u>Реакции, протекающие при введении минеральных / пуццолановых добавок</u> $3Ca(OH)_2 + 2H_4SiO_4 \rightarrow 3Ca^{2+} + 2H_2SiO_4^{2-} + 4H_2O + 2OH^-$ $3Ca^{2+} + 2H_2SiO_4^{2-} + 4H_2O + 2OH^- \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 7H_2O$
		Карбонат кальция	<u>Реакции, являющиеся результатом метаболизма бактерий</u> - <i>Гидролиз мочевины</i> $CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$ $CO_3^{2-} + Ca^{2+} \leftrightarrow CaCO_3$ - <i>Окисление органических соединений, например, лактата кальция</i> $CaC_6H_{10}O_6 + 6O_2 \rightarrow CaCO_3 + 5CO_2 + 5H_2O$ $5CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 5CaCO_3 + 5H_2O$ - <i>Восстановление нитратов</i> $Ca(HCOO)_2 + 0.4Ca(NO_3)_2 \rightarrow 1.4CaCO_3 + 0.4N_2 + 0.6CO_2 + H_2O$ $2HCOO^- + 2NO_3^- + 2H^+ \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 2NO_2$
		Увеличение плотности C-S-H геля и/или образование осадка	<u>Реакции взаимодействия минералов цементного клинкера с металлсодержащими веществами</u> $3CaO \cdot SiO_2 + M_xR_x + H_2O \rightarrow Ca_xSi_xO_xR^-(H_2O)_x + M_xCaR_x^-(H_2O)_x$
		Соединения способные к увеличению объема	$C_4A_3S + 2CSSH_2 + 34H \rightarrow C_3A \cdot 3CS \cdot 32H + 2AH_3$ $C_4A_3S + 18H \rightarrow C_3A \cdot CS \cdot 12H + 2AH_3$

Эффективность аутогенного заживления будет зависеть от степени раскрытия трещины, возраста цементного композита, температурно-влажностных условий.

Искусственный механизм самовосстановления предполагает использование специальных заживляющих добавок, в качестве которых, как было указано выше, могут использоваться вещества различной природы.

Некоторые химические реакции, лежащие в основе аутогенного и искусственного самовосстановления, а также продукты, формирующиеся в результате их протекания, представлены в таблице 1.

Наноразмерные частицы в технологии самовосстанавливающихся цементных композитов. К настоящему времени широко известно, что наночастицы и добавки на их основе являются перспективными модификаторами цементных композитов, так как даже при небольших дозировках (до 1 % от массы вяжущего) позволяют улучшить их технологические и физико-механические характеристики [39, 40]. Однако, особенности их воздействия на процессы заживления трещин мало изучены.

Анализ существующих публикаций позволил установить, что наночастицы и добавки на их основе, используемые в качестве заживляющих агентов, могут быть как органическими, так и неорганическими и, зачастую, представляют собой частицы металлов (Al, Cu, Ti, Fe и др.) или их оксидов (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и др.), а также углеродных материалов (фуллерены, углеродные нанотрубки, сажа и т.п.) различной морфологии. Они могут вводиться в композиционную смесь как самостоятельно [24, 25], так и в комплексе друг с другом или с другими видами добавок [20, 22]. Наночастицы Fe_2O_3 и углеродных материалов часто используются непосредственно в качестве заживляющих агентов для дорожных материалов, например, для асфальтобетонов [29, 30] или в качестве носителей заживляющих агентов, например, биологических объектов [31].

Для получения самовосстанавливающихся цементных композитов перспективными представляются наночастицы оксида кальция, оксида кремния,

оксида алюминия, т.к. они облают высокой реакционной способностью и близкой кристаллохимической структурой к минералам цементного клинкера и продуктам гидратации цементного камня.

Tsampali с соавторами [20] была проведена оценка способности к самовосстановлению цементного композита, модифицированного наноразмерными частицами SiO_2 и CaO , которые вводились как индивидуально (при этом их дозировка каждого вида частиц составляла 1,5 % от массы цемента), так и комплексно друг с другом (в дозировках 1 % и 0,5 % от массы цемента для частиц SiO_2 и CaO , соответственно). Авторами показано, что наиболее положительные результаты по самовосстановлению структуры достигаются при совместном использовании наночастиц SiO_2 и CaO . Цементные композиты, модифицированные таким образом, способны частично восстанавливать механическую прочность и снижать водопоглощение в течение периода заживления. Отмечается, что трещины шириной менее 100 мкм эффективно заживали в течение первых 14 дней отверждения и полностью заживали через 28 дней отверждения за счет образования в них кальцита. В работе [21] получены аналогичные результаты.

В работе [22] оценивалось влияние нановолокон алюминия на способность заживления трещин в сверхвысокопрочном фибробетоне (UHPC). Нановолокна алюминия марки NAFEN[®] вводились совместно с кристаллической добавкой, в составе которой преобладают следующие элементы: Ca, O, Si, Mg, Al и K. Дозировка вводимых нановолокон алюминия составляла 0,25 % от массы цемента. Авторами показано, что использование данного технологического приема позволяет эффективно залечивать трещины шириной до 50 мкм. Залечивание трещин с большим раскрытием также возможно, однако для этого требуется больше времени. Кроме того, установлено, что возможно восстановление прочностных характеристик и водонепроницаемости при заживлении не менее 60 % образующихся трещин.

Wang и др. [23] исследовали свойства самовосстанавливающегося порошкового бетона, модифицированного наночастицами оксидов SiO_2 , ZrO_2 ,

TiO₂ со средним диаметром 12 нм, 20 нм и 20 нм для каждого из оксидов, соответственно. Дозировка каждого вида наночастиц составляла 3 %, отверждение образцов проводилось в водной и воздушной средах. Установлено, что композит, модифицированный наноразмерными частицами SiO₂ и отвержденный в водной среде, характеризуется наибольшими показателями прочности при сжатии и изгибе. По сравнению с эталонным образцом бетона предел прочности при сжатии и изгибе модифицированного образца бетона увеличивается на 39,4 % и 33,7 %, соответственно.

В работе [24] исследовано влияние наночастиц диоксида кремния ($d_{\text{ср}} = 10 - 25$ нм) на процессы аутогенного самовосстановления цементного композита. Были исследованы три дозировки наноразмерных частиц SiO₂ – 0,5 %, 1% и 1,5 % от массы цемента. Способность образцов к самовосстановлению оценивалась по результатам испытаний на водонепроницаемость, быструю миграцию хлоридов, а также в результате измерения скорости распространения ультразвуковых импульсов. После предварительного нагружения лучшую способность к аутогенному самовосстановлению показали образцы с дозировкой наночастиц SiO₂ 1 % и 1,5 %.

Zhang и др. [25] исследовали влияние различной дозировки наночастиц SiO₂ (0,5 %, 1% и 1,5 % от массы цемента) на способность самовосстановления высокопрочного цементного бетона. Авторами показано, что при дозировках наноразмерных частиц SiO₂ 0,5 % и 1 % увеличивалось количество трещин, но их ширина уменьшалась приблизительно на 60 %. Это способствовало более быстрому протеканию процессов самовосстановления, в ходе которых формировались, преимущественно, кальцит и гель C – S – H, заполняющие трещины.

В исследовании [26] в качестве заживляющих агентов использовались два вида добавок – микрокапсулы диоксида кремния, содержащие эпоксидный герметик и наночастицы диоксида кремния, функционализированные амином. Были исследованы составы с двумя дозировками микрокапсул SiO₂ – 5 % и 10 %. Авторами установлено, что на процессы самовосстановления существенно влияет дозировка добавки, ширина раскрытия трещины и время заживления.

Так, более полно процессы самовосстановления протекали в композитах с дозировкой микрокапсул SiO_2 5 %, при этом ширина раскрытия трещин составляла не более 150 мкм, а время самовосстановления – не менее 28 суток.

de Oliveira и др. [27] исследовали процесс самовосстановления бетонных смесей, модифицированных микрокапсулами диоксида кремния ($d_{\text{cp}} = 250$ нм). Дозировка микрокапсул составляла 3 % и 6 % от массы цемента. Предварительно разрушенные образцы выдерживались 180 суток в естественной среде и в камере нормального твердения (КНТ). По прошествии 28 суток авторами зафиксировано частичное восстановление механических свойств бетонов с дозировкой микрокапсул SiO_2 6 % на 26,90 % и 25,82 % при выдержке образцов в КНТ и естественных условиях твердения, соответственно. При этом, у эталонного образца, твердеющего в КНТ, наблюдалось снижение прочностных характеристик на 19,05 %, что подтверждает эффективность используемых микрокапсул. По прошествии 180 суток образцы модифицированного бетона (не зависимо от дозировки микрокапсул SiO_2), выдержанные в КНТ, показали полное заживление трещин шириной не более 400 мкм. Для образцов, твердеющих в естественных условиях, также наблюдалось полное заживление, однако оно проходило медленнее, что, вероятно, обусловлено недостаточным количеством влаги.

В работе турецких ученых [28] исследован процесс самовосстановления цементного бетона, модифицированного наночастицами SiO_2 . Установлено, что в предварительно нагруженных образцах через 28 суток твердения в нормально-влажностных условиях происходило заживление трещин шириной не более 250 мкм. При этом в модифицированных образцах по сравнению с эталонными происходит восстановление прочностных характеристик и повышается устойчивость к проникновению хлоридов.

На основании проведенного литературного обзора можно сделать вывод о том, что наноразмерные частицы различной природы и морфологии, в частности наноразмерные частицы CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , являются эффективными заживляющими агентами в самовосстанавливающихся бетонах, при этом длительность процесса заживления будет зависеть от вида применяемых частиц, их до-

зирования, условий твердения образца. Структурообразующее участие и модифицирующее влияние наноразмерных частиц CaO, SiO₂, Al₂O₃ в процессах самовосстановления цементных композитов будут обусловлены следующими взаимосвязанными механизмами [39]:

1) механизмом, связанным с повышением плотности упаковки дисперсных частиц, формирующих систему сложения. В результате реализации данного механизма изменяется структура пористости материала, и, в частности, общая пористость;

2) механизмом, связанным с каталитической ролью наноразмерных частиц как центров кристаллизации. Результатом данного механизма является снижение энергетического предела процессов кристаллизации новых гидратных фаз и ускорение этих процессов;

3) механизмом зонирования структуры твердения. В этом случае отдельные наноразмерные частицы могут оказывать энергетическое и термодинамическое влияние на некоторые микрообъемы структуры, что будет приводить к ее упорядочению и организации как системы кристаллитов из гидратных фаз;

4) механизмом, связанным с возможностью непосредственного химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений.

В результате реализации указанных механизмов будет формироваться более плотная, упорядоченная, мелкокристаллическая структура цементного композита, которая, во-первых, будет менее подвержена возникновению трещин и дефектов, а, во-вторых, при их образовании будет способствовать изменению размера и характера распространения трещин.

Стоит отметить, что применение наноразмерных частиц в качестве активизирующих агентов для самовосстанавливающихся цементных композитов может быть затруднено из-за их развитой удельной поверхности и высокой химической активности. При введении наноразмерных частиц в бетонную смесь они могут распределяться недостаточно равномерно в объеме системы, а также расходоваться уже на ранних этапах гидратации портландцемента и фазообра-

зования цементного камня, в связи с чем при образовании трещин их заживляющая способность будет ограничена. Таким образом, для повышения эффективности процессов заживления при использовании наноразмерных частиц целесообразно решить проблему пассивации их поверхности, например, с помощью инкапсуляции.

Заключение. В работе осуществлен краткий обзор наноразмерных частиц и добавок на их основе применяемых для получения самовосстанавливающихся цементных композитов. Показано, что наиболее перспективными в этом отношении являются наноразмерные частицы CaO, Al₂O₃, SiO₂. Для успешного применения таких добавок их необходимо инкапсулировать, т.е. помещать в тонкую, но достаточно прочную оболочку. Такой технологический прием не только повысит эффективность наноразмерных частиц при использовании в качестве заживляющих агентов, но также решит проблемы, связанные их равномерным распределением в структуре композита, а также хранением и транспортировкой.

Список литературы

1. Makul N. Advanced smart concrete – A review of current progress, benefits and challenges // Journal of Cleaner Production. 2020. V. 274. P. 122899. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122899>
2. Красильников К.Г., Никитина Л.В., Скоблинская Н.Н. Физико-химия собственных деформаций цементного камня. – М.: Стройиздат, 1980. 256 с.
3. Славчева Г.С., Артамонова О.В. Реологическое поведение дисперсных систем для строительной 3D-печати: проблема управления и возможности арсенала «нано» // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2018. Т. 10. № 3. С. 107-122. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122>
4. Титова Л.А., Бейлина М.И. Регулирование свойств бетона путем введения расширяющих добавок // Вестник НИЦ Строительство. 2017. № 1 (12). С. 120-125.

5. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Шведова М.А. Современные добавки для самовосстанавливающихся цементных бетонов // В сборнике: Современные проблемы материаловедения. Сборник научных трудов IV Всероссийской (национальной) научно-практической конференции. Липецк, 2023. С. 30-35.

6. Shaheen N., Khushnood R. A., Khaliq W., et al. Synthesis and characterization of bio-immobilized nano/micro inert and reactive additives for feasibility investigation in self-healing concrete // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 226. P. 492–506. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.202>

7. Dharmabiksham B., Kavya Ch., Kapilan S. The experimental performance of durability and strength to repair for micro cracks in a self-healing bacterial concrete // *Materials Today: Proceedings*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.328>

8. Aytekin B., Mardani A., Yaz S. State-of-art review of bacteria-based self-healing concrete: Biomineralization process, crack healing, and mechanical properties // *Construction and Building Materials*. 2023. V. 378. P. 131198. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131198>

9. Строкова В.В., Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В. Микробная карбонатная биоминерализация как инструмент природоподобных технологий в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2019. № 7. С. 66 – 72. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-772-7-66-72>

10. Румянцева В.Е., Красильников И.В., Таничев М.В., и др. Самовосстановление бетонов модифицированием специальными бактериями // *Современные проблемы гражданской защиты*. 2023. № 2 (47). С. 160 – 167.

11. Liu Y., Zhuge Y., Fan W., et al. Recycling industrial wastes into self-healing concrete: A review // *Environmental Research*. 2022. V. 214. P. 113975. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113975>

12. Zheng Q., Li C., Song F., et al. Autogenous self-healing of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete with varying silica fume dosages: Secondary hydration and structural regeneration // *Cement and Concrete Composites*. 2023. V. 137. P. 104905. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104905>

13. Wang X., Chen S., Yang Z. Self-healing concrete incorporating mineral additives and encapsulated lightweight aggregates: Preparation and application // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 301. P. 124119. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124119>
14. Carballosa P., Garcna Calvo J.L., Revuelta D. Influence of expansive calcium sulfoaluminate agent dosage on properties and microstructure of expansive self-compacting concretes // *Cement and Concrete Composites*. 2020. V. 107. P. 103464. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103464>
15. Jeon S., Hossain M.S., Han S., et al. Self-healing characteristics of cement concrete containing expansive agent // *Case Studies in Construction Materials*. 2020. V. 17. P. e01609. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01609>
16. Коваленко Д.С. Цементные композиты, модифицированные расширяющими добавками // *Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры*. 2020. № 1 (141). С. 162 – 169.
17. Еленова А.А., Кривобородов Ю.Р. Синтез расширяющей добавки для устранения усадки цементного камня // *Вестник МГСУ*. 2017. Т. 12. Вып. 3 (102). С. 326–333.
18. Sidiq A., Gravina R., Giustozzi F. Is concrete healing really efficient? A review // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 205. P. 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.002>
19. Шарафутдинов К.Б. Применение суперабсорбирующих полимеров в строительстве // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика*. 2020. № 2 (38). С. 40-56.
20. Tsampali E., Stefanidou M. Effect of nano-SiO₂ and nano-CaO in autogenous Self-healing efficiency // *Materials Today: Proceedings*. 2021. V. 37. (4). P. 4071 – 4077. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.253>
21. Stefanidou M., Tsardaka E.-C, Karozou A. Nanoparticles controlling self-healing properties in cement pastes // *Materials Today: Proceedings*. 2022. V. 54 (1). P. 22 – 27. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.028>

22. Cuenca E., D'Ambrosio L., Lizunov D., et al. Mechanical properties and self-healing capacity of Ultra High Performance Fibre Reinforced Concrete with alumina nano-fibres: Tailoring Ultra High Durability Concrete for aggressive exposure scenarios // *Cement and Concrete Composites*. 2021. V. 118. P. 103956. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103956>
23. Wang J., Ding S., Han B., et al. Self-healing properties of reactive powder concrete with nanofillers // *Smart Materials and Structures*. 2018. V. 27. P. 115033.
24. Offei I., Sun Z. Autogenous self-healing properties of nano-silica-dosed engineered cementitious composite // *Materials Today: Proceedings*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.251>
25. Zhang Z., Li Z., He J. High-strength engineered cementitious composites with nanosilica incorporated: Mechanical performance and autogenous self-healing behavior // *Cement and Concrete Composites*. 2023. V. 135. P. 104837. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104837>
26. García Calvo J.L., Pérez G., Carballosa P., et al. Development of ultra-high performance concretes with self-healing micro/nano-additions // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 138. P. 306–315. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.015>
27. de Oliveira T.A., D'Orey Gaivro Portela Braganza M., Pinkoski I.M., et al. The effect of silica nanocapsules on self-healing concrete // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 300. P. 124010. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124010>
28. Öztürk O., Yildirim G., Keskin Ü.S., et al. Self-healing performance of engineered cementitious composites through the use of nano-silica // *RILEM International Conference on Sustainable Materials, Systems and Structures*. 2019.
29. Yoo D.-Y., Kim S., Kim M.-J., et al. Self-healing capability of asphalt concrete with carbon-based materials // *Journal of materials research and technology*. 2019. V. 8 (1). P. 827 – 839. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.001>

30. Li C., Zeng G., Zhou M., et al. Performance evolution of Fe₃O₄ used in the production of sustainable self-healing asphalt materials // *Journal of Cleaner Production*. 2021. V. 314. P. 127960. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127960>
31. Feng J., Binte Rohaizat R.E., Qian S. Polydopamine@carbon nanotube reinforced and calcium sulphoaluminate coated hydrogels encapsulating bacterial spores for self-healing cementitious composites // *Cement and Concrete Composites*. 2022. V. 133. P. 104712. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104712>
32. Артамонова О.В., Куликова О.Я. Механизмы самовосстановления современных композитов // *Химия, физика и механика материалов*. 2024. № 2 (41). С. 40 – 58.
33. Артамонова О.В., Закатов А.Б. Экспериментальные исследования самовосстанавливающихся цементных композитов: Часть 1. Методы аутогенного (неавтономного) самовосстановления // *Химия, физика и механика материалов*. 2024. № 2 (41). С. 59 – 89.
34. Артамонова О.В. Экспериментальные исследования самовосстанавливающихся цементных композитов: Часть 2. Методы автономного самовосстановления по капсульной и сосудистой технологиям // *Химия, физика и механика материалов*. 2024. № 2 (41). С. 90 – 116.
35. Huseien G. F., Shah K. W., Sama A. R. M. Sustainability of nanomaterials based self-healing concrete: An all-inclusive insight // *Journal of Building Engineering*. 2019. V. 23. P. 155–171. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.01.032>
36. Deeba S., Ammasi A. K. State-of-the-art review on self-healing in mortar, concrete, and composites // *Case Studies in Construction Materials*. 2024. V. 20. e03298. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03298>
37. Shaheen N., Khushnood R.A, Musarat M.A. Self-Healing Nano-Concrete for Futuristic Infrastructures: A Review // *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2022. V. 47. P. 5365 – 5375. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-06562-6>
38. Zhang W., Zheng Q., Ashour A., et al. Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: A review // *Composites Part B*. 2020. V. 189. P. 107892. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107892>

39. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Шведова М.А. Идентификация эволюционного маршрута формирования цементной системы твердения при микро- и наномодифицировании // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2021. № 11 (755). С. 73-82.

40. Артамонова О. В., Шведова М. А. Исследование процессов структурообразования и набора прочности наномодифицированных цементных систем при продолжительном твердении // Конденсированные среды и межфазные границы. 2024. Т. 26. № 2. С. 204 – 212.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11935>

References

1. Makul N. Advanced smart concrete – A review of current progress, benefits and challenges // Journal of Cleaner Production. 2020. V. 274. P. 122899.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122899>

2. Krasil'nikov K.G., Nikitina L.V., Skoblinskaya N.N. Fiziko-himiya sobstvennykh deformatsij cementnogo kamnya [Physico-chemistry of intrinsic deformations of cement stone]. Moscow, Strojizdat, 1980. 256 p. (in Russian).

3. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Reologicheskoe povedenie dispersnykh sistem dlya stroitel'noj 3D-pechati: problema upravleniya i vozmozhnosti arsenala «nano» [The rheological behavior of disperse systems for 3D printing in construction: the problem of control and possibility of «nano» tools application] // Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyj internet-zhurnal [Nanotechnologies in construction: scientific online journal]. 2018. V. 10. No. 3. P. 107–122. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122>. (in Russian)

4. Titova L.A., Bejlina M.I. Regulirovanie svojstv betona putem vvedeniya rasshiryayushchih dobavok [Regulation of concrete properties by introducing expanding additives] // Vestnik NIC “Stroitel'stvo” [Bulletin of the scientific research center "Construction"]. 2017. No. 1 (12). P. 120-125. (in Russian)

5. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Shvedova M.A. Sovremennye dobavki dlya samovosstanavlivayushchihsya cementnykh betonov [Modern additives for self-

healing cement concretes] // V sbornike: Sovremennye problemy materialovedeniya. Sbornik nauchnyh trudov IV Vserossijskoj (nacional'noj) nauchno-prakticheskoj konferencii [In the collection: Modern problems of materials science. Collection of scientific papers of the IV All-Russian (national) scientific and practical conference]. Lipeck, 2023. P. 30 – 35. (in Russian)

6. Shaheen N., Khushnood R. A., Khaliq W., et al. Synthesis and characterization of bio-immobilized nano/micro inert and reactive additives for feasibility investigation in self-healing concrete // Construction and Building Materials. 2019. V. 226. P. 492–506. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.202>

7. Dharmabiksham B., Kavya Ch., Kapilan S. The experimental performance of durability and strength to repair for micro cracks in a self-healing bacterial concrete // Materials Today: Proceedings. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.328>

8. Aytakin B., Mardani A., Yaz S. State-of-art review of bacteria-based self-healing concrete: Biomineralization process, crack healing, and mechanical properties // Construction and Building Materials. 2023. V. 378. P. 131198. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131198>

9. Strokova V.V., Vlasov D.Yu., Frank-Kameneckaya O.V. Mikrobnaya karbonatnaya biomineralizaciya kak instrument prirodopodobnyh tekhnologij v stroitel'nom materialovedenii [Microbial carbonate biomineralization as a tool of nature-like technologies in building materials science] // Stroitel'nye materialy [Building materials]. 2019. No 7. P. 66 – 72. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-772-7-66-72> (in Russian)

10. Rumyanceva V.E., Krasil'nikov I.V., Taniev M.V., et al. Samovostanovlenie betonov modifitsirovaniem special'nymi bakteriyami [Self-healing of concrete by modification with special bacteria] // Sovremennye problemy grazhdanskoj zashchity [Modern problems of civil protection]. 2023. No. 2 (47). P. 160 – 167. (in Russian)

11. Liu Y., Zhuge Y., Fan W., et al. Recycling industrial wastes into self-healing concrete: A review // *Environmental Research*. 2022. V. 214. P. 113975. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113975>
12. Zheng Q., Li C., Song F., et al. Autogenous self-healing of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete with varying silica fume dosages: Secondary hydration and structural regeneration // *Cement and Concrete Composites*. 2023. V. 137. P. 104905. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104905>
13. Wang X., Chen S., Yang Z. Self-healing concrete incorporating mineral additives and encapsulated lightweight aggregates: Preparation and application // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 301. P. 124119. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124119>
14. Carballosa P., Garcha Calvo J.L., Revuelta D. Influence of expansive calcium sulfoaluminate agent dosage on properties and microstructure of expansive self-compacting concretes // *Cement and Concrete Composites*. 2020. V. 107. P. 103464. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103464>
15. Jeon S., Hossain M.S., Han S., et al. Self-healing characteristics of cement concrete containing expansive agent // *Case Studies in Construction Materials*. 2020. V. 17. P. e01609. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01609>
16. Kovalenko D.S. Cementnye kompozity, modifitsirovannyye rasshiryayushchimi dobavkami [Cement composites modified with expanding additives] // *Vestnik Donbasskoj nacional'noj akademii stroitel'stva i arhitektury* [Bulletin of the Donbass National Academy of Construction and Architecture]. 2020. No 1 (141). P. 162 – 169. (in Russian)
17. Elenova A.A., Krivoborodov Yu.R. Sintez rasshiryayushchej dobavki dlya ustraneniya usadki cementnogo kamnya [Synthesis of Expander to Prevent Contraction of Cement Stone] // *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2017. V. 12. No. 3 (102). P. 326–333. (in Russian)
18. Sidiq A., Gravina R., Giustozzi F. Is concrete healing really efficient? A review // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 205. P. 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.002>

19. Sharafutdinov K.B. Primenenie superabsorbiruyushchih polimerov v stroitel'stve [Application of superabsorbent polymers in construction] // Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika [Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Applied ecology. Urbanistics.]. 2020. No. 2 (38). P. 40 – 56. (in Russian)
20. Tsampali E., Stefanidou M. Effect of nano-SiO₂ and nano-CaO in autogenous Self-healing efficiency // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 37. (4). P. 4071 – 4077. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.253>
21. Stefanidou M., Tsardaka E.-C, Karozou A. Nanoparticles controlling self-healing properties in cement pastes // Materials Today: Proceedings. 2022. V. 54 (1). P. 22 – 27. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.028>
22. Cuenca E., D'Ambrosio L., Lizunov D., et al. Mechanical properties and self-healing capacity of Ultra High Performance Fibre Reinforced Concrete with alumina nano-fibres: Tailoring Ultra High Durability Concrete for aggressive exposure scenarios // Cement and Concrete Composites. 2021. V. 118. P. 103956. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103956>
23. Wang J., Ding S., Han B., et al. Self-healing properties of reactive powder concrete with nanofillers // Smart Materials and Structures. 2018. V. 27. P. 115033.
24. Offei I., Sun Z. Autogenous self-healing properties of nano-silica-dosed engineered cementitious composite // Materials Today: Proceedings. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.251>
25. Zhang Z., Li Z., He J. High-strength engineered cementitious composites with nanosilica incorporated: Mechanical performance and autogenous self-healing behavior // Cement and Concrete Composites. 2023. V. 135. P. 104837. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104837>
26. García Calvo J.L., Pérez G., Carballosa P., et al. Development of ultra-high performance concretes with self-healing micro/nano-additions // Construction and Building Materials. 2017. V. 138. P. 306–315. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.015>

27. de Oliveira T.A., D'Orey Gaivro Portela Braganza M., Pinkoski I.M., et al. The effect of silica nanocapsules on self-healing concrete // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 300. P. 124010. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124010>
28. Öztürk O., Yildirim G., Keskin Ü.S., et al. Self-healing performance of engineered cementitious composites through the use of nano-silica // *RILEM International Conference on Sustainable Materials, Systems and Structures*. 2019.
29. Yoo D.-Y., Kim S., Kim M.-J., et al. Self-healing capability of asphalt concrete with carbon-based materials // *Journal of materials research and technology*. 2019. V. 8 (1). P. 827 – 839. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.001>
30. Li C., Zeng G., Zhou M., et al. Performance evolution of Fe₃O₄ used in the production of sustainable self-healing asphalt materials // *Journal of Cleaner Production*. 2021. V. 314. P. 127960. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127960>
31. Feng J., Binte Rohaizat R.E., Qian S. Polydopamine@carbon nanotube reinforced and calcium sulphoaluminate coated hydrogels encapsulating bacterial spores for self-healing cementitious composites // *Cement and Concrete Composites*. 2022. V. 133. P. 104712. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104712>
32. Artamonova O.V., Kulikova O.Ya. Mekhanizmy samovosstanovleniya sovremennykh kompozitov [Mechanisms of self-healing of modern composites] // *Himiya, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials]. 2024. No 2 (41). P. 40 – 58. (in Russian)
33. Artamonova O.V., Zakatov A.B. Eksperimental'nye issledovaniya samovosstanavlivayushchihsya cementnykh kompozitov: Chast' 1. Metody autogenno (neavtonomnogo) samovosstanovleniya [Experimental studies of self-healing cement composites: Part 1. Methods of autogenic (non-autonomous) self-healing] // *Himiya, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials]. 2024. No. 2 (41). P. 59 – 89. (in Russian)
34. Artamonova O.V. Eksperimental'nye issledovaniya samovosstanavlivayushchihsya cementnykh kompozitov: Chast' 2. Metody avtonomnogo samovosstanovleniya po kapsul'noj i sosudistoj tekhnologiyam [Experimental studies of self-

healing cement composites: Part 2. Methods of autonomous self-healing by capsule and vascular technologies] // *Himiya, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials]. 2024. No. 2 (41). P. 90 – 116. (in Russian)

35. Huseien G. F., Shah K. W., Sama A. R. M. Sustainability of nanomaterials based self-healing concrete: An all-inclusive insight // *Journal of Building Engineering*. 2019. V. 23. P. 155–171. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2019.01.032>

36. Deeba S., Ammasi A. K. State-of-the-art review on self-healing in mortar, concrete, and composites // *Case Studies in Construction Materials*. 2024. V. 20. e03298. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03298>

37. Shaheen N., Khushnood R.A, Musarat M.A. Self-Healing Nano-Concrete for Futuristic Infrastructures: A Review // *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2022. V. 47. P. 5365 – 5375. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-06562-6>

38. Zhang W., Zheng Q., Ashour A., et al. Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: A review // *Composites Part B*. 2020. V. 189. P. 107892. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107892>

39. Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Shvedova M.A. Identifikaciya evolyucionnogo marshruta formirovaniya cementnoj sistemy tverdeniya pri mikro- i nanomodificirovanii [Identification of the evolutionary route of formation of the cement hardening system during micro- and nanomodification] // *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2021. No. 11 (755). P. 73-82. (in Russian)

40. Artamonova O. V., Shvedova M. A. Study of the processes of formation of the structure and strength gain of nanomodified cement systems during long-term hardening // *Condensed Matter and Interphases*. 2024. V. 26. No. 2. P. 204 – 212. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11935>

Шведова Мария Александровна – научный сотрудник Высшей школы строительного материаловедения (АРСК) ВГТУ

УДК 662.749.33

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКА ИЗ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

Р.Ю. Ковалев*, А.П. Никитин

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Российская
Федерация, 650000, г. Кемерово, пр. Советский, 18*

**Адрес для переписки: Ковалев Родион Юрьевич, e-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru*

В данной работе, показаны результаты по получению пека из смолы полукоксования угля марки Ж. Процесс получения пека происходил путем разгонки смолы до температуры 360°C. Установлено, что более 50% массы из смолы полукоксования выходит до 130°C. Для полученных пеков, определяли фракционный состав, выход летучих веществ и зольность. Для пека полученного из смолы полукоксования было характерно низкое содержание α_1 -фракции - 0,5%.

Ключевые слова: смола полукоксования, пек, фракционный состав пека, выход пека, выход летучих веществ.

OBTAINING PITCH FROM SEMI-COKING RESIN

R.Yu. Kovalev*, A.P. Nikitin

*Federal State Budget Scientific Centre «The Federal Research Center of Coal and
Coal-Chemistry SB RAS, av. Sovetsky, 18, Kemerovo,
650000, Russian Federation*

**Corresponding author: Rodion Yu. Kovalev, E-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru*

In this work, the results of obtaining pitch from the semi-coking resin of coal of medium metamorphism are shown. The pitch production process took place by dispersing the resin to a temperature of 360 ° C. It was found that more than 50% of the mass of the semi-coking resin leaves up to 130 °C. For the obtained pitches, the fractional composition, the yield of volatile substances and the ash content were determined. The pitch obtained from the semi-coking resin was characterized by a low content of the α_1 fraction – 0,5%.

Key words: semi-coking resin, pitch, fractional composition of pitch, pitch yield, release of volatile substances.

Введение

Каменноугольная смола является побочным продуктом коксования каменных углей. Большое научное и прикладное значение имеет, исследование переработки каменноугольной смолы, при разделении которой получают следующие фракции: легкая фракция ($T < 170^{\circ}\text{C}$); фенольная фракция ($T = 170-210^{\circ}\text{C}$); нафталиновая фракция ($T = 210-230^{\circ}\text{C}$); поглотительная фракция ($T = 230-270^{\circ}\text{C}$); антраценовая фракция ($270-360^{\circ}\text{C}$); пековая фракция или каменноугольный пек ($T < 360^{\circ}\text{C}$). Особый интерес представляет исследование смолы полукоксования (СПК). Пек полученный из СПК может применяться в качестве связующего для получения электродов [1], материалов для дорожного строительства [2], связующего для анодной массы [3], в качестве связующего для угольной шихты коксования [4].

Пек с $T_p = 59^{\circ}\text{C}$, был получен путем разгонки каменноугольной СПК до 320°C [5]. Пек с $T_p = 34^{\circ}\text{C}$, получен разгонкой СПК угля марки Б до 350°C [6]. В работах [7-8] показано, что выход пека при разгонке сланцевой СПК до 350°C составляет величину -59%. Сланцевую СПК полученную при $T = 560^{\circ}\text{C}$, разгоняли до 410°C , был получен пек с $T_p = 55^{\circ}\text{C}$ [9]. Были получены среднетемпературные и связующие пеки из сланцевой СПК путем разгонки и выдержки при $T = 360-380^{\circ}\text{C}$ [3].

В работе [10] получали пеки из СПК бурых углей Лельчицкого углепроявления (полученные полукоксованием при $T = 550^{\circ}\text{C}$) выходы пеков составляли величины: 37,59%; 18,2%; 13,07%, выход пека и антраценовой фракции -64,1%. Выход пека при разгонке до 350°C СПК (режим полукоксования и отбора смолы $T = 450-550^{\circ}\text{C}$) бурого угля Канско-Ачинского бассейна (месторождение Березовское), составлял величину 45,25% [11]. СПК каменного угля Шибаркольского месторождения (р. Казахстан), разгоняли до 330°C , выход пека-78,6% [12]. Выход пека из СПК каменного угля составлял величину 50%, определено

содержание фенолов в пеке -11,3% (5,6% -в перерасчете на СПК), содержание фенолов во фракции при $T=270-300^{\circ}\text{C}$ -41%, во фракции при $T=230-270^{\circ}\text{C}$ -37% и во фракции при $T < 230^{\circ}\text{C}$ -41,5% [13]. Во всех перечисленных работах процесс полукоксования проходил в восстановительной среде.

Особый интерес представляет исследование получение пека из СПК в результате пиролиза каменного угля в инертной среде. В данной работе показаны результаты по выделению пека, как остатка разгонки СПК полученной пиролизом в инертной среде из угля средней стадии метаморфизма. Данный факт определяет новизну данной работы. Для полученного пека определяли фракционный состав, зольность, выход летучих веществ.

Экспериментальная часть

Методика и материалы. Использовалась СПК полученная путем низкотемпературного (650°C) коксования угля марки Ж (С-83,5%; Н-6,37%; О+N+S-10,13%) [14]. Полукоксование с отбором СПК проводили в инертной среде (использовался газ азот) с помощью установки, на основе аппарата определения спекаемости по Грей-Кингу (рис.1).

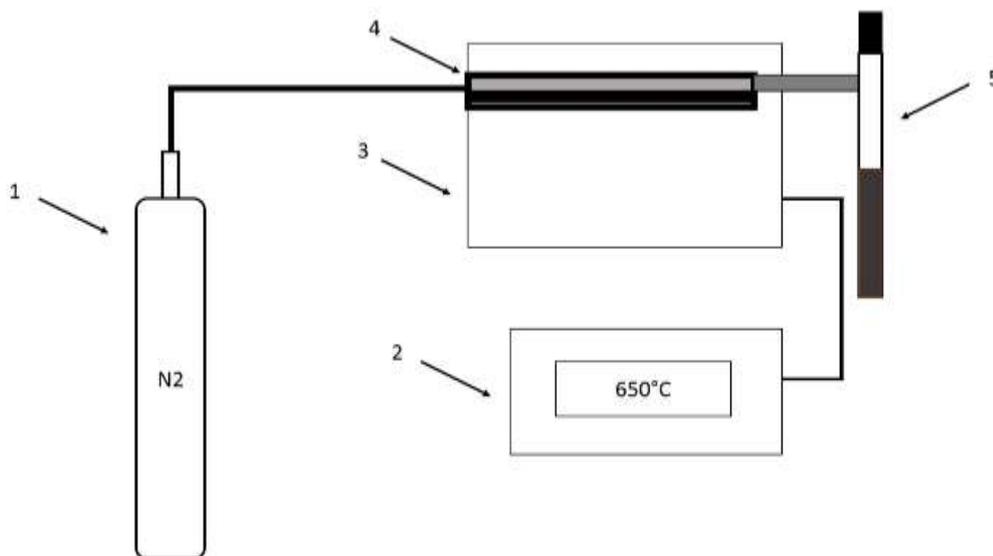


Рисунок 1 Установка для полукоксования в инертной среде.

1-баллон с газом; 2-блок управления; 3-корпус аппарата определения спекаемости по Грей-Кингу; 4-кварцевая реторта; 5-сборник смолы

Установка для получения СПК (рис.1) в инертной среде состоит из газового баллона (1), который с помощью силиконового шланга присоединен к кварцевой реторте с помещенной в нее углем (4). С помощью блока управления (2) задавалась максимальная температура полукоксования-650°C. Блок управления соединен с электронагревательной системой, встроенной в корпус аппарата (3). Жидкие продукты полукоксования улавливались с помощью сборника в виде стеклянной пробирки (5). В работе [14], с помощью данной установки из угля марки Ж была отобрана СПК-8,16%, выход полукоккса-78,75%, пирогеническая вода -0,19%.

Разгон СПК полученной в инертной среде (ИС) на фракции, осуществляли на аппарате АРН-Лаб- 03 (рисунок 2).

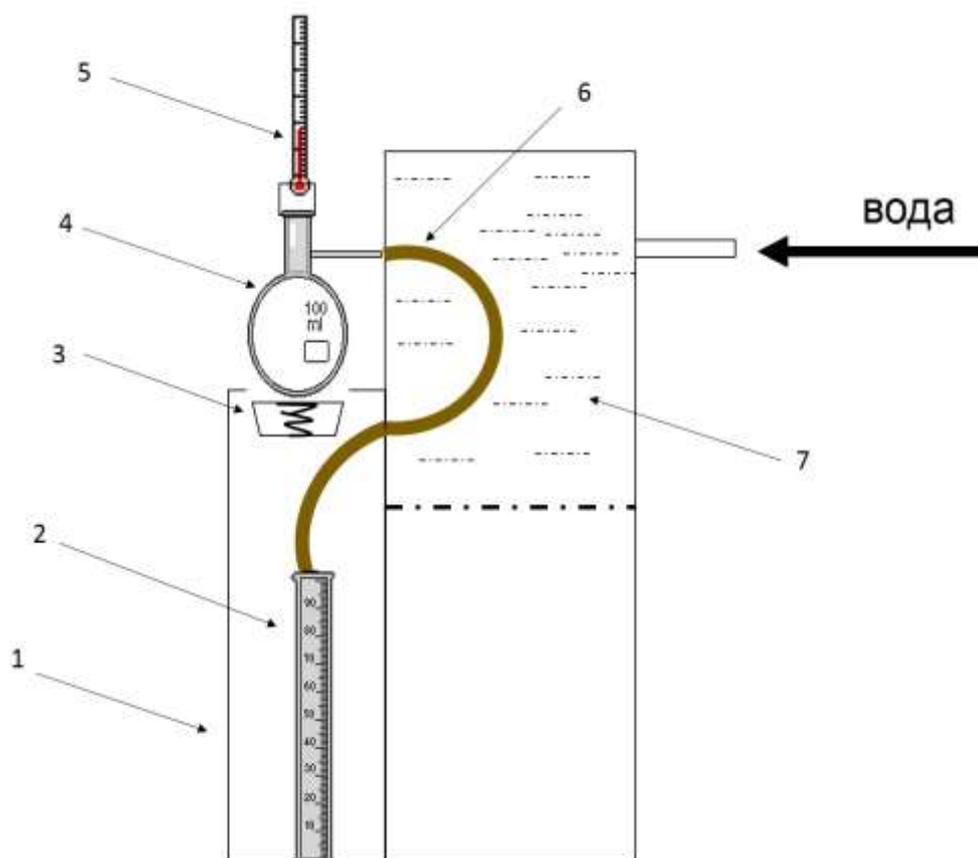


Рисунок 2. Схема установки по разгонке СПК на фракции (вид сбоку).

1-Передняя панель со встроенной системой управления; 2-мерный цилиндр; 3-электронагревательная система; 4-колба Вюртца; 5-ртутный термометр; 6-отводная труба; 7-холодильник.

Навеска СПК массой 40 г, заливалась в колбу Вюртца (4), носик которой вводился в отводную трубу аппарата (6) через которую выводились дистилляты. Для определения температуры газов к горлу колбы крепился термометр (5). С помощью электронагревательной системы происходил, нагрев смолы в колбе, с испарением ее фракций в виде газов с дальнейшим выводом их из колбы в холодильник (7) и охлаждением до жидкого состояния и улавливанием в мерном цилиндре (2).

Описание эксперимента и методики получения данных фракционного состава пека. При разгонке СПК на аппарате АРН Лаб 03, фракции, отбирались следующим образом: 1-фиксировалось температурное значение попадания первой капли в мерный цилиндр; 2-измерялся объем выходящей фракции, выход фракции сопровождался повышением температуры до определенного фиксированного значения (конечная температура выхода фракции); 3-При истечении конечной температуры выхода фракции (данная температура была постоянной до полного выхода фракции СПК), фиксировалось ее значение и объем вышедшей фракции. После выкипания фракции фиксировалось значение температуры начала выхода следующей фракции, далее повторялись пункты 2 и 3. При достижении температуры нагрева 360°C, остаток (пековая фракция) в колбе выливался в предварительно взвешенную металлическую тару.

Для выделенной пековой фракции измерялось, содержание нерастворимых в толуоле веществ α -фракция (ГОСТ 7847-2020); определение содержания нерастворимых в хинолине веществ, методом центрифугирования (ГОСТ-10200-2017); содержание γ -фракции проводилось по аналогии методики ГОСТ 7847-2020- путем растворения пека в изооктане. Содержание β -фракции, определялось по формуле $\beta=(1-(\alpha+\gamma))*100\%$. Выход летучих веществ X, определялся согласно ГОСТ Р 70547-2022, зольность определялась по ГОСТ 7846-73.

Результаты эксперимента. Появление первой капли при разгонке СПК наступало при $T=86^{\circ}\text{C}$. Выход фракций СПК при различных температурах представлен в таблице 1.

Распределение регистрируемых фракций СПК полученной в ИС из угля марки Ж при разных температурах.

Т, °С	Выход фракций СПК, %
86-99	31
99-130	24,4
130-360	33,3
Остаток >360	11,3

Полученный остаток (пек) разгонки СПК, представлял из себя жидкий продукт, который застывал при комнатной температуре до твердой массы. Как видно из табл.1 свыше 60% компонентов СПК выкипают при $T < 170^{\circ}\text{C}$, что соответствует легкой фракции каменноугольной смолы высокотемпературного пиролиза.

Таблица 2.

Фракционный состав пека, выделенного из СПК угля марки Ж.

Название	$\gamma, \%$	$\beta, \%$	$\alpha, \%$	$\alpha_1, \%$	X, %	Зольность, %
Пек из СПК Ж	30,4	65,5	4,1	0,5	57,5	0,17

Заключение

Отработана методика выделения пека из смолы полукоксования угля марки Ж (смола как продукт низкотемпературного пиролиза угля инертной среде) с помощью аппарата АРН Лаб 03 методом разгонки до 360°C , выход пека -11,3%. Определен фракционный состав полученного пека. Выделенный из СПК пек, имел низкое содержание α и α_1 -фракции.

Работа была выполнена по проекту № 121031500512-7 Государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барнаков, Ч.Н. Влияние таллового масла и ультразвуковой обработки

на получение пека из смолы полукоксования или антраценовой фракции / Ч. Н. Барнаков, С. Н. Вершинин, Г. П. Хохлова, А. В. Самаров // Кокс и химия. – 2015. – № 10. – С. 33-37.

2. Пактер, М. К. Перспективы получения дорожных органических вяжущих на основе твердых горючих ископаемых. II. Смолы полукоксования/ М. К. Пактер, В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, и др. // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры.- 2011.-№ 1,-87.- С. 26-39.

3. Чалик, С.М. Исследование сланцевых пеков в качестве связующего для производства анодной массы/ С.М. Чалик, В.А. Свердлин, и др. // Химия твердого топлива.- 1977.-№2.- С. 84-93.

4. Вихорев, А.А. Рациональное использование пека из смолы полукоксования/ А.А. Вихорев, В.Н. Кротова, и др. //Кокс и химия.-1990.-№10.- С.32-33.

5. Иманбаев, С.Ш. Расчёт структурно-химических показателей для каменноугольной смолы / С.Ш. Иманбаев, М.И. Байкенов, З.С. Халикова и др. // Қараганды университетінің хабаршысы. Химия Сериясы.=Вестник Карагандинского университета. Серия Химия.- 2010 - №2(58). – С. 148-153.

6. Лукьянов, Н.В. Буроугольный пек - продукт термообработки высококипящих фракций смолы полукоксования бурых углей Канско-Ачинского бассейна в реакторе с твердым теплоносителем и направления использования полукокса / Н. В. Лукьянов, А. М. Сыроежко, А. С. Лаврова, и др. // Кокс и химия. – 2017 – № 6 – С. 19-24..

7. Мусина Г.Н., Алибекова Ш.О. Переработка каменноугольной смолы и гидрогенизация угля/ Г.Н. Мусина, Ш.О. Алибекова //Форум молодых ученых. 2018.- 6/2, (22).- С. 798-804.

8. Мусина, Г. Н. Технологические схемы переработки малопирилизированных смол/ Г. Н. Мусина // Наука и мир. – 2014 – №11.-2(15). – С. 27-29.

9. Лапидус, А.Л. Исследование пека и кокса, полученных из смолы полукоксования высокосернистых горючих сланцев волжского бассейна / А. Л. Лапидус, Н. Ю. Бейлина, Д. С. Худяков, Ф. Г. Жагфаров // Химия твердого топли-

ва. – 2020. – № 1. – С. 26-29.

10. Фалюшин, П. Л. Состав смолы термохимического разложения бурых углей Лельчицкого углепрооявления/ П. Л. Фалюшин и др. // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология, 2011 - С. 114-118.

11. Лукьянов, Н. В. Закономерности полукоксования бурых углей Канско-Ачинского бассейна в реакторе с твердым теплоносителем и направления использования дистиллятных фракций смолы / Н. В. Лукьянов, А. М. Сыроежко, В. А. Ицкович, и др.// Кокс и химия. – 2017 –№ 4 – С. 11-21.

12. Сабитова, А.Н. Анализ группового состава фракций каменноугольной смолы Шубаркольского месторождения/ А.Н. Сабитова, А.Б. Абдукаримова, и др // Материалы 4-ой международная Российско-Казахстанской научно-практической конференции «ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ» Алматы, 2018.- С.156-158.

13. Иманбаев, С. Ш. Изучение смолы полукоксования ОАО Сары-Арка Спецкокс/ С. Ш. Иманбаев, М. И. Байкенов, М. Г. Мейрамов, З. С. Халикова и др. // Вестник Карагандинского университета. Серия Химия. – 2010. - №2(58). – С. 153-157.

14. Гаврилюк, О.М. Получение и анализ состава каменноугольной смолы из ископаемых углей средней стадии метаморфизма/ О.М. Гаврилюк, Е.С. Михайлова, и др. //Сборник тезисов XI международного российско-казахстанского симпозиума "Углекимия и экология Кузбасса".-Кемерово: 2022,-С. 26.

REFERENCES

1. Barnakov, Ch. N. The influence of tall oil and ultrasonic treatment on the production of pitch from semi-coking resin or anthracene fraction / Ch. N. Barnakov, S. N. Vershinin, G. P. Khokhlova, A.V. Samarov // Coke and Chemistry. - 2015. – No. 10. – pp. 33-37.

2. Pakter, M. K. Prospects for obtaining road organic binders based on solid combustible minerals. II. Semi-coking resins/ M. K. Pakter, V. I. Bratchun, V. L. Bespalov, et al. // Bulletin of the Donbass National Academy of Construction and Architecture.- 2011.-№ 1,-87.- Pp. 26-39.

3. Chalik, S.M. Investigation of shale pitches as a binder for the production of anode mass/ S.M. Chalik, V.A. Sverdlin, et al. // Chemistry of solid fuels.- 1977.- №2.- P. 84-93.
4. Vikhorev, A.A. Rational use of pitch from semi-coking resin/ A.A. Vikhorev, V.N. Krotova, et al. //Coke and chemistry.-1990.-№10.- P.32-33.
5. Imanbayev, S.S. Calculation of structural and chemical parameters for coal tar / S.S. Imanbayev, M.I. Baykenov, Z.S. Khalikova, etc. //Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series.- 2010 - №2(58). – P. 148-153.
6. Lukyanov, N.V. Brown coal pitch - a product of heat treatment of high-boiling fractions of the semi-coking resin of brown coals of the Kansk-Achinsk basin in a reactor with a solid coolant and directions for using semi-coke / N. V. Lukyanov, A.M. Syroezhko, A. S. Lavrova, et al. // Coke and Chemistry. – 2017 – No. 6 – pp. 19-24..
7. Musina G.N., Alibekova Sh.O. Coal tar processing and coal hydrogenation/ G.N. Musina, Sh.O. Alibekova //Forum of young scientists. 2018.- 6/2, -22.- P. 798-804.
8. Musina, G. N. Technological schemes for processing low-pyrolyzed resins/ G. N. Musina // Nauka and world. – 2014 – №11.-2(15). – Pp. 27-29.
9. Lapidus, A.L. Investigation of pitch and coke obtained from the semi-coking resin of high-sulfur combustible shales of the Volga basin / A. L. Lapidus, N. Y. Beilina, D. S. Khudyakov, F. G. Zhagfarov // Chemistry of solid fuels. - 2020. – No. 1. – pp. 26-29.
10. Falyushin, P. L. Composition of the resin of thermochemical decomposition of brown coals of the Lelchitsky coal phenomenon/ P. L. Falyushin et al. // Proceedings of BSTU. No. 4. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology, 2011 - pp. 114-118.
11. Lukyanov, N. V. Patterns of semi-coking of brown coals of the Kansk-Achinsk basin in a reactor with a solid coolant and directions for using distillate fractions of resin / N. V. Lukyanov, A.M. Syroezhko, V. A. Itskovich, et al.// Coke and Chemistry. – 2017 –No. 4 – pp. 11-21.

12. Sabitova, A.N. Analysis of the group composition of coal tar fractions of the Shubarkol deposit/ A.N. Sabitova, A.B. Abdugarimova, et al. // Proceedings of the 4th International Russian-Kazakh scientific and practical conference «CHEMICAL TECHNOLOGIES OF FUNCTIONAL MATERIALS» Almaty, 2018.- Pp.156-158.

13. Imanbayev, S. S. The study of semi-coking resin of JSC Sary-Arka Special Coke/ S. S. Imanbayev, M. I. Baykenov, M. G. Meiramov, Z. S. Khalikova, etc. // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series. – 2010. - №2(58). – Pp. 153-157.

14. Gavrilyuk, O.M. Obtaining and analyzing the composition of coal tar from fossil coals of the middle stage of metamorphism/ O.M. Gavrilyuk, E.S. Mikhailova, et al. //Collection of abstracts of the XI International Russian-Kazakh symposium "Coal chemistry and ecology of Kuzbass".-Kemerovo: 2022,-P. 26.

Ковалев Родион Юрьевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник Лаборатории термических превращений угля ФИЦ УУХ СО РАН

Никитин Андрей Павлович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Лаборатории термических превращений угля ФИЦ УУХ СО РАН

ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

УДК 543.054

**НАНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК**

Фам Тхи Гам^{1,2}, А.Н. Зяблов¹, М.В. Гречкина¹

¹ *ФГБОУ «Воронежский государственный университет», Воронеж
Российская Федерация, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1*

² *Ханойский университет бизнеса и технологий, Вьетнам
Вьетнам, 11600, г. Ханой, Хай Ба Чунг, 124 Винь Туй*

**Адрес для переписки: Зяблов Александр Николаевич*

e-mail: alex-n-z@yandex.ru

В данной работе получены полимеры с молекулярными отпечатками антибиотика - цефотаксима натрия. Морфология поверхности полимерных пленок была проанализирована с помощью сканирующей силовой микроскопии (ССМ). Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) были получены на основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом, производства ОАО МИПП НПО «Пластик», Москва. В качестве шаблона использовали цефотаксим натрия. Термоимидизация проводили в два этапа: сначала при 80°C, затем при 120°C. После полимеризации пленки охлаждали до комнатной температуры и погружали в дистиллированную воду на 24 часа для удаления шаблона. В процессе синтеза ПМО-антибиотика структура полимера изменяется, что подтверждается изменением количества пор на поверхности: уменьшение микропор и увеличение мезо- и макропор. Анализ ССМ-изображений пленок показал отсутствие глобул на их поверхности, что свидетельствует о практически полном удалении молекул-темплатов в процессе экстракции.

Ключевые слова: *цефотаксим натрия, полиимид, полимер с молекулярным отпечатком (ПМО), сканирующая силовая микроскопия (ССМ).*

NANOSTRUCTURAL ANALYSIS OF SURFACE POLYIMIDE FILMS

Pham Thi Gam^{1,2}, A.N. Zyablov¹, M.V. Grechkina¹

¹ Voronezh State University, Voronezh

Universitetskaya sq., 1, Voronezh, 394018, Russian Federation

² Hanoi University of Business and Technology, Vietnam

124 Vinh Tuy, Hai Ba Trung, Ha Noi, 11600, Vietnam

**Corresponding author: Zyablov Alexander Nikolaevich, E-mail: alex-n-z@yandex.ru*

In this work, polymers with molecular imprints of the antibiotic cefotaxime sodium were obtained. The surface morphology of the polymer films was analyzed using scanning force microscopy (SFM). Molecularly imprinted polymers (MIPs) were obtained based on a copolymer of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid dianhydride with 4,4'-diaminodiphenyl oxide, produced by OAO MIPP NPO "Plastik", Moscow. Cefotaxime sodium was used as a template. Thermimidization was carried out in two stages: first at 80°C, then at 120°C. After polymerization, the films were cooled to room temperature and immersed in distilled water for 24 hours to remove the template. During the synthesis of the PMO antibiotic, the structure of the polymer changes, which is confirmed by a change in the number of pores on the surface: a decrease in micropores and an increase in meso- and macropores. Analysis of SFM images of the films showed the absence of globules on their surface, which indicates the almost complete removal of template molecules during the extraction process.

Keywords: cefotaxime sodium, polyimide, molecularly imprinted polymer (MIP), scanning force microscopy (SFM).

Введение

Импринтинг – это процесс создания отпечатка объекта (шаблона) на мягкой матрице, в результате чего образуется полость, повторяющая форму и контуры этого объекта. В 1950-х годах молекулярный импринтинг начали применять для разделения органических молекул. Однако только в 1970-х годах, благодаря Вульффу, который пытался имитировать действие ферментов, была пол-

ностью раскрыта концепция молекулярного импринтинга. Молекулярный импринтинг включает создание отпечатков отдельных молекул в трехмерной сети, образующейся при полимеризации – полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) [1,2].

Полимеры с молекулярными отпечатками привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам как устойчивости, простоте изготовления, легкости получения, низкой стоимости, высокой селективности и чувствительности, а также возможность длительного многократного использования [3-5]. Приводит к тому, что ПМО становятся перспективными материалами для различных научных и технологических областей [1,6]. В частности, ПМО были использованы как стационарные фазы для ВЭЖХ, в капиллярной электрохроматографии, колориметрическом анализе, в сенсорных системах и др [7-9].

Типичные ПМО включают молекулы-шаблоны, функциональные мономеры, сшивающие реагенты и т.д. Общая процедура синтеза включает следующие этапы: 1) молекулы-шаблоны взаимодействуют с функциональными мономерами, образуя комплекс с помощью ковалентных или нековалентных связей в растворе; 2) полимеризация при различных условиях; 3) удаление шаблонов из полимеров путем экстракции. После удаления шаблона в полимере образуются микрополости с трехмерной структурой, которые соответствуют шаблону по форме и химическим свойствам. Эти ПМО обладают высокой специфичностью и чувствительностью к целевым молекулам, что позволяет им эффективно связываться с мишенями, похожими по форме и микроструктуре на исходные шаблоны [4,9,10].

ПМО обладая свойствами специфического распознавания молекул актуальны для изготовления химических сенсоров. Основным препятствием для широкого применения ПМО является неоднородность толщины их пленок на поверхности электродов сенсоров, что может повлиять на работу сенсоров. Поэтому целью работы был анализ по данным метода сканирующей силовой микроскопии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками антибиотика, полученных на основе полиимида.

Экспериментальная часть

Полимеры с молекулярными отпечатками были получены на основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида в N,N-диметилформамиде (ДМФА), произведенного ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва [11,12]. В качестве шаблона использовался цефотаксим натрия. Для этого готовили полимеризационную смесь с водно-спиртовым раствором антибиотика; затем наносили смесь на подложку и подвергали двухступенчатой термической обработке в сушильном шкафу [13-15]. Затем образец охлаждали до комнатной температуры, промывали дистиллированной водой и оставляли в ней на 24 часа для удаления шаблона из полимерной пленки. После этого образец сушили при 50°C в течение 60 минут. В аналогичных условиях, но без использования шаблона, были получены неимпринтированные полимеры (НП) [13-15].

Морфологию поверхности полученных полимеров исследовали с использованием сканирующего силового микроскопа (ССМ) «Solver P47 PRO», произведенного ЗАО «Нанотехнология-МДТ». Сканирование образцов выполняли в полуконтактном режиме зондом NSG03 длиной 150±10 мкм и жесткостью 1.74 Н/м. Обработку результатов проводили с помощью программы Фемто Скан-001 [16].

Результаты и их обсуждение

Для анализа морфологии поверхности полимерных пленок использовали метод сканирующей силовой микроскопии (ССМ). Этот метод является важным и ценным инструментом для более глубокого понимания текстуры полимера. Основное преимущество ССМ метода заключается в его способности получать изображения поверхности с нанометровым пространственным разрешением, как для проводящих, так и для непроводящих материалов.

ССМ-изображения поверхностей пленок полимеров приведены на рисунке 1. Как видно из полученных изображений пленка неимпринтированного по-

лимера обладает хорошей воспроизводимостью их толщины и равномерной поверхностью с перепадом высот от 0.7 до 3.6 нм (рис. 1а).

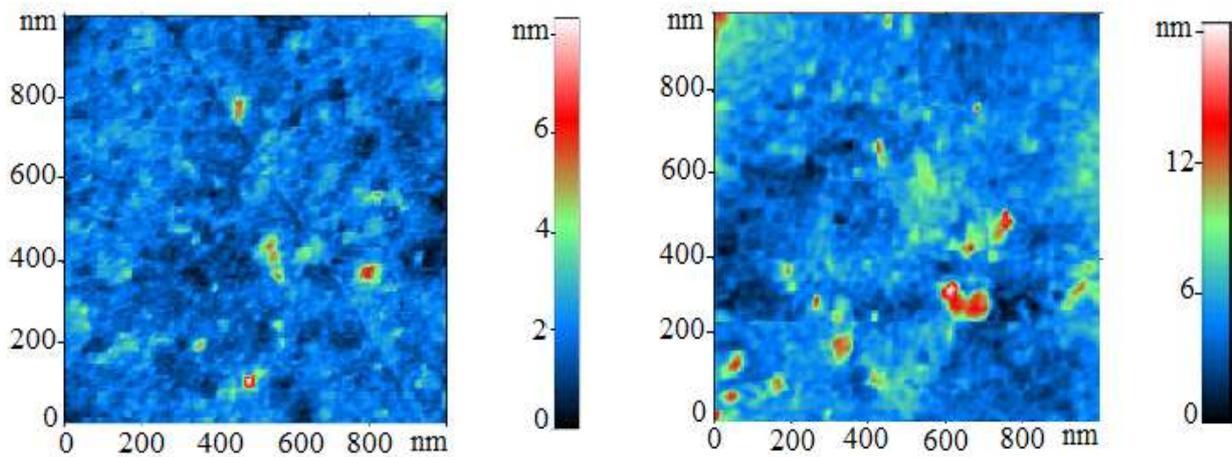


Рис.1. ССМ-изображения поверхностей пьезосенсоров, модифицированных неимпринтированным полимером (а) и и полимером с молекулярным отпечатком цефотаксима натрия (б)

На рисунке 2 и в таблице представлено сравнение количества пор (%) в полимерных пленках.

Таблица

Распределение пор в полимерных пленках

Классификация пор r, нм		НП	МИП-Цефотаксим
		п, %	п, %
ультра-	< 1	0	0
микро-	1-10	81.07	67.69
мезо-	10-25	16.57	26.56
макро-	25-150	2.37	5.75

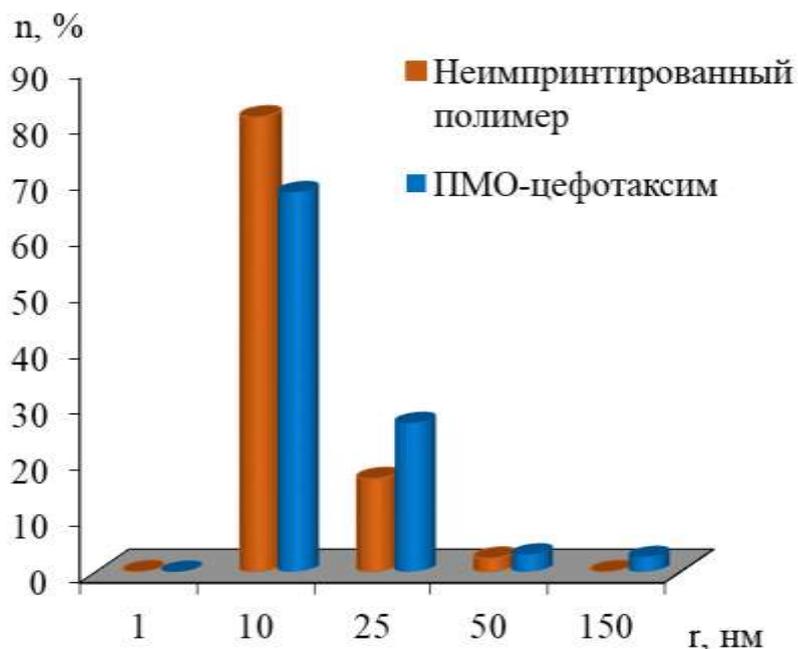


Рис. 2. Сравнение количества пор (%) в полимерных пленках

Результаты показали, что синтез ПМО-антибиотика привел к изменению количества пор полимера. Пленка полиимида, не содержащего молекулы-шаблоны, имеет 81.07 % микропор, в то время как в ПМО-цефотаксим количество микропор снижается до 67.69 %, и увеличивается количество мезо- и макропор с 16.57 % до 26.56 % и с 2.37 % до 5.75 % соответственно. Это связано с перестройкой структуры полимера ПМО-цефотаксим в процессе синтеза.

Разница в морфологии поверхности неимпринтированных и полимеров с молекулярными отпечатками обусловлена участием молекулы-шаблона в процессе импринтинга. Удаление молекулы-шаблона из ПМО оставляет много пустот, делая поверхность ПМО более пористой, чем у неимпринтированных полимеров. Результаты уменьшения количества микропор и увеличения количества мезо- и макропор ПМО-цефотаксима демонстрируют успешное удаление цефотаксима из МИП, что приводит к образованию молекулярного отпечатка в полимерной матрице [17-19].

Заключение

Сканирующая силовая микроскопия была использована для исследования морфологии поверхностей полимерных пленок на основе полиимида. Выявлены различия в структуре поверхности между полимерами с молекулярными отпечатками и неимпринтированными полимерами. После удаления шаблонов на поверхности молекулярно-импринтированных полимеров остаются высокоразвитые пористые структуры. Отсутствие глобул на поверхности этих полимеров указывает на практически полное удаление молекул-шаблонов в процессе экстракции.

Эксперименты проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Список литературы

1. Джумадилов Т.К., Ыскак Л.К., Тотхускызы Б., Мырзахметова Н.О., Суберляк О.В. Синтез молекулярно-импринтированных полимеров комплементарных к ионам лантана и скандия // *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2021. Т. 1. № 73. С. 52-62.
2. Zelikovich D., Dery L., Cohen H.S., Mandle D. Imprinting of nanoparticles in thin films: Quo Vadis? // *Chemical Science*. 2023. Vol. 14. № 36. pp. 9630-9650.
3. Sobiech M., Luliński P. Chapter Six - Magnetic molecularly imprinted microspheres-Analytical approach // *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 86. pp. 119-152.
4. Gkika D.A., Tolkou A.K., Lambropoulou D.A., Bikiaris D.N., Kokkinos P., Kalavrouziotis I.K., Kyzas G.Z. Application of molecularly imprinted polymers (MIPs) as environmental separation tools // *RSC Applied Polymers*. 2024. Vol. 2. pp. 127-148.

5. Babaeipour V., Jabbari F. Pre-polymerization process simulation, synthesis and investigation the properties of dipicolinic acid molecularly imprinted polymers // Polymer Bulletin. 2024. Vol. 81. pp. 1495-1512.

6. Moulahoum H., Ghorbanizamani F., Zihnioglu F., Timur S. Chapter 3 - Tracking and Treating: Molecularly Imprinted Polymer-Based Nanoprobes Application in Theranostics // Molecular Imprinting for Nanosensors and Other Sensing Applications. 2021. pp. 45-68.

7. Ansari S., Karimi M. Novel developments and trends of analytical methods for drug analysis in biological and environmental samples by molecularly imprinted polymers // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2017. Vol. 89. pp. 146-162.

8. Tarley C.R.T. Chemical Imprinting Technology Applied to Analytical Chemistry: Current Status and Future Outlook in Brazil // Brazilian Journal of Analytical Chemistry. 2022. Vol. 9. № 35. pp: 7-11.

9. Gui R., Jin H., Guo H., Wang Z. Recent advances and future prospects in molecularly imprinted polymers-based electrochemical biosensors // Biosensors and Bioelectronics. 2018. Vol. 100. pp. 56-70.

10. Schich Z. E., Zhang Y., Feith M., Beyer S., Sternbæk L., Ohlsson L., Stoltenwerk M., Wingren A.G. Molecularly Imprinted Polymers in Biological Applications // BioTechniques. 2020. Vol. 69. № 6. pp: 407-420.

11. Бессонов М.И. Полиимиды – новый класс термотойких полимеров. Ленинград: Наука. 1983. 328 с.

12. Као Ньят Линь, Дуванова О.В., Никитина С.Ю., Зяблов А.Н. Применение пьезосенсоров для определения карбоновых кислот в промежуточных продуктах производства пищевого этанола // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. №4. С. 11-16.

13. Меренкова А.А., Жужукин К.В., Зяблов А.Н., Бельчинская Л.И. Определение формальдегида в производственных растворах пьезоэлектрическими сенсорами // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 2. С. 140-145.

14. Као Ньят Линь, Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Нгуен Ань Тьен. Применение пьезосенсоров на основе молекулярноимпринтированного полиимиды

для определения кофеина в чае // *Химия растительного сырья*. 2021. № 2. С. 173-180.

15. Ву Хоанг Иен, Зяблов А.Н. Определение сорбата калия и бензоата натрия в безалкогольных напитках пьезосенсорами на основе молекулярно-принтерированных полимеров // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2022. Т. 65. № 10. С. 14-20.

16. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software «FemtoScan Online». М. Advanced Technologies Center. spm@nanoscopy.org

17. Abdollah N.A., Ahmad A., Omar T.F.T. Synthesis and Characterization of Molecular Imprinted Polymer for the Determination of Carbonate Ion // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2021. Vol. 11. № 3. pp. 10620-10627.

18. Majdi M., Mizani F., Mohammad-khah A. Quantitative Monitoring of Cefotaxim Ions by a New Potentiometric Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer // *Anal. Bioanal. Electrochem*. 2022. Vol. 14. № 1. pp. 100-115.

19. Qronfla M.M., Jamoussi B., Chakroun R., Al-Mur B.A., Halawani R.F., Aloufi F.A. Synthesis of a New Molecularly Imprinted Polymer and Optimisation of Phenylglyoxylic Acid Extraction from Human Urine Samples Using a Central Composite Design within the Response Surface Methodology // *Polymers*. 2023. Vol. 15. № 15. pp. 1-24.

Reference

1. Dzhumadilov T.K., Yskak L.K., Totkhuskyzy B., Myrzakhmetova N.O., Suberlyak O.V. Synthesis of molecularly imprinted polymers complementary to lanthanum and scandium ions // *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2021. Vol. 1. №. 73. pp. 52-62.

2. Zelikovich D., Dery L., Cohen H.S., Mandle D. Imprinting of nanoparticles in thin films: Quo Vadis? // *Chemical Science*. 2023. Vol. 14. № 36. pp. 9630-9650.

3. Sobiech M., Luliński P. Chapter Six - Magnetic molecularly imprinted microspheres-Analytical approach // *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 86. pp. 119-152.

4. Gkika D.A., Tolkou A.K., Lambropoulou D.A., Bikiaris D.N., Kokkinos P., Kalavrouziotis I.K., Kyzas G.Z. Application of molecularly imprinted polymers (MIPs) as environmental separation tools // RSC Applied Polymers. 2024. Vol. 2. pp. 127-148.

5. Babaeipour V., Jabbari F. Pre-polymerization process simulation, synthesis and investigation the properties of dipicolinic acid molecularly imprinted polymers // Polymer Bulletin. 2024. Vol. 81. pp. 1495-1512.

6. Moulahoum H., Ghorbanizamani F., Zihnioglu F., Timur S. Chapter 3 - Tracking and Treating: Molecularly Imprinted Polymer-Based Nanoprobes Application in Theranostics // Molecular Imprinting for Nanosensors and Other Sensing Applications. 2021. pp. 45-68.

7. Ansari S., Karimi M. Novel developments and trends of analytical methods for drug analysis in biological and environmental samples by molecularly imprinted polymers // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2017. Vol. 89. pp. 146-162.

8. Tarley C.R.T. Chemical Imprinting Technology Applied to Analytical Chemistry: Current Status and Future Outlook in Brazil // Brazilian Journal of Analytical Chemistry. 2022. Vol. 9. № 35. pp: 7-11.

9. Gui R., Jin H., Guo H., Wang Z. Recent advances and future prospects in molecularly imprinted polymers-based electrochemical biosensors // Biosensors and Bioelectronics. 2018. Vol. 100. pp. 56-70.

10. Schich Z. E., Zhang Y., Feith M., Beyer S., Sternbæk L., Ohlsson L., Stollenwerk M., Wingren A.G. Molecularly Imprinted Polymers in Biological Applications // BioTechniques. 2020. Vol. 69. № 6. pp: 407-420.

11. Bessonov M.I. Polyimides – a new class of heat-resistant polymers. □ Leningrad : Nauka, 1983. 328 p.

12. Cao Nhat Linh, Duvanova O.V., Nikitina S.Yu., Zyablov A.N. The use of piezosensors for determination of carboxylic acids in the intermediate products of edible ethanol production // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2019. Vol. 85. № 4. pp. 11-16.

13. Merenkova A.A., Zhuzhukin K.V., Zyablov A.N., Belchinskaya L.I. Determination of formaldehyde in production solutions using the piezoelectric sensors // *Analitics and control*. 2021. Vol. 25. № 2. pp. 140-145.

14. Cao Nyat Linh, Duvanova O.V., Zyablov A.N., Nguyen Anh Tien. Application of piezosensors based on molecularly imprinted polyimide for the determination of caffeine in tea // *Chemistry of plant raw materials*. 2021. № 2. pp. 173-180.

15. Vu Hoang Yen, Zyablov A.N. Determination of potassium sorbate and sodium benzoate in soft drinks using piezosensors based on molecularly imprinted polymers // *News of universities. Chemistry and chemical technology*. 2022. Vol.65. № 10. pp. 14-20.

16. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software «FemtoScan Online». M. Advanced Technologies Center. spm@nanoscopy.org

17. Abdollah N.A., Ahmad A., Omar T.F.T. Synthesis and Characterization of Molecular Imprinted Polymer for the Determination of Carbonate Ion // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2021. Vol. 11. № 3. pp. 10620-10627.

18. Majdi M., Mizani F., Mohammad-khah A. Quantitative Monitoring of Cefotaxim Ions by a New Potentiometric Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer // *Anal. Bioanal. Electrochem*. 2022. Vol. 14. № 1. pp. 100-115.

19. Qronfla M.M., Jamoussi B., Chakroun R., Al-Mur B.A., Halawani R.F., Aloufi F.A. Synthesis of a New Molecularly Imprinted Polymer and Optimisation of Phenylglyoxylic Acid Extraction from Human Urine Samples Using a Central Composite Design within the Response Surface Methodology // *Polymers*. 2023. Vol. 15. № 15. pp. 1-24.

Фам Тхи Гам – аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж; – Преподаватель фармацевтического факультета, Ханойский университет бизнеса и технологий.

Зяблов Александр Николаевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж.

Гречкина Маргарита Владимировна - ведущий инженер Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ, Воронеж.

УДК 662.749.33

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПЕКОВ

Р.Ю. Ковалев, **А.П. Никитин**, **Т.М. Наймушина***

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Российская Федерация, 650000, г. Кемерово, пр. Советский, 18

**Адрес для переписки: Ковалев Родион Юрьевич, e-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru*

Проведен сравнительный анализ промышленных электродных пеков, полученных с АО Евраз ЗСМК и АО Алтай-Кокс. Определены категории промышленных электродных пеков. Показаны результаты анализа электродных пеков категории Б, Б1, В. Получены данные о фракционном составе и данные технического анализа электродных пеков такие как выход летучих веществ и зольность. Показаны результаты по элементному содержанию различных пеков. Определено содержание вязущих $\beta+\alpha_2$ -фракций для пеков связующих.

Ключевые слова: электродный пек, температура размягчения, фракционный состав, выход летучих веществ, зольность пеков.

COMPARATIVE ANALYSIS OF INDUSTRIAL ELECTRODE PITCHES

R.Yu. Kovalev, **A.P. Nikitin**, **Naimushina T.M.***

Federal State Budget Scientific Centre «The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry SB RAS, av. Sovetsky, 18, Kemerovo, 650000, Russian Federation

**Corresponding author: Rodion Yu. Kovalev, E-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru*

A comparative analysis of industrial electrode pitches obtained from Evraz ZSMK JSC and Altai-Koks JSC was carried out. The categories of industrial electrode pitches are defined. The results of the analysis of pitch of category B, B1, C. Data on the fractional composition and technical analysis of pecks such as the yield of volatile substances and ash content are obtained. The results on the elemental content of various pitches are shown. The content of binding $\beta+\alpha_2$ fractions for binder pitches was determined.

Key words: electrode pitch, softening point, fractional composition, yield of volatile substances, ash content of pitches.

Введение

Каменноугольный пек имеет широкое применение в качестве связующего в получении электродных материалов и анодной массы [1]. Также пек может применяться в получении уникальных промышленных и функциональных материалов. Электродные материалы для натрий ионных аккумуляторов, полученные путем добавления в пек йода с дальнейшей карбонизацией [2]. Анодный материал для литий-ионных аккумуляторов получали из углеродного волокна, которого в свою очередь получали путем добавления в пек ферроцена с дальнейшей карбонизацией [3]. Применения пека в качестве связующего для получения биококка из бамбукового порошка и коксовой мелочи [4]. Добавление триметилбензола в пек увеличивал его вязкость, а также при применении модифицированного триметилбензолом пека в шихту коксовой мелочи при брикетировании уменьшало пористость брикета и увеличивало его прочность [5]. Получение композитного диспергатора на основе пека, модифицированного лигносульфонатом натрия и амфотерным поликарбоксилатом [6]. Из обзора, приведенного в работе [7], пек может применяться в качестве сырья для получения углеродных наноматериалов. Например, углеродные точки, были синтезированы из пека гидротермальным методом с использованием NaOH в качестве добавки [8], нанопроволоки SiC-SiO_x со структурами ядро-оболочка и цепочка-шарики, были синтезированы методом без каталитического химического

осаждения из паровой фазы с использованием порошков кремния и каменноугольного пека в качестве сырья [9].

Согласно [10-11], каменноугольный пек, представляет из себя коллоидную систему, дисперсная фаза (мицеллы) –нерастворимая в толуоле α -фракция, а дисперсионная представлена β и γ -фракцией. Для исследования свойств пекков требуется получение данных о содержании фракций.

В данной работе для пекков двух производителей будут приведены данные о фракционном составе, элементном составе и данные технического анализа.

Описание материалов и методик исследования. Были получены пеки двух производителей: 1 –пеки, полученные на АО Евраз ЗСМК которые обозначались ЕЗП-1, ЕЗП-2, ЕЗП-3; 2-пеки, полученные на АО Алтай-Кокс, обозначались АКП-4 и АКП-5. Для полученных пекков определялась температура размягчения T_p методом «Кольцо и стержень» согласно ГОСТ 9950-2020, содержание нерастворимых в толуоле веществ- α фракция определялась по ГОСТ 7847-2020, содержание нерастворимых в хинолине веществ определялось методом центрифугирования по ГОСТ 10200-2017, содержание нерастворимой в толуоле, но растворимой в хинолине α_2 -фракции определялось по формуле $\alpha_2 = \alpha - \alpha_1$. Содержание γ -фракции в пеках, определялась по ГОСТ 7847-2020 методом растворения и кипячения в изооктане навески пека (масса навески 0,125 г, объем изооктана-25 мл.), содержание растворимой в толуоле, но нерастворимой в изооктане β -фракции, определялось по формуле $\beta = (1 - \alpha - \gamma) * 100\%$. Технический анализ пекков: выход летучих веществ X , проводили по ГОСТ Р 70547-2022, зольность определяли по ГОСТ 7846-73. Элементный состав определяли инструментальными аналитическими методами анализа. Для определения T_p , пек измельчался и просеивался через сито размером 1 мм, для фракционного, технического и элементного анализа пеки просеивались через сито размером 200 мкм.

Результаты и обсуждение. В таблице представлены полученные данные по фракционному анализу, техническому анализу и элементному анализу пекков.

Характеристики промышленных пеков.

№	Наименование	Название образцов				
		ЕЗП-1	ЕЗП-2	ЕЗП-3	АКП-4	АКП-5
1	$T_p, ^\circ\text{C}$	71	76	89	71	88
2	α -фракция, %	32,2	33,3	38,7	25,8	32,1
3	α_1 -фракция, %	10,3	12,9	15,3	4,5	5,7
4	α_2 -фракция, %	21,9	20,4	23,4	21,3	26,4
5	γ -фракция, %	28	29,4	26,8	37,8	30,4
6	β -фракция, %	39,8	37	34,5	36,4	37,5
7	X, %	54,3	53,1	49,7	61,1	57,6
8	Зольность, %	0,1	0,13	0,1	0,2	0,1
9	S^a , %	92,8	94,1	94,2	92,7	92,2
10	H^a , %	3,73	3,46	3,77	4,65	4,72
11	N^a , %	1,26	1,28	1,24	1,61	-----
12	O^a , %	0,014	0,014	0,015	0,015	0,028

По своей T_p , фракционному составу, данным технического анализа, согласно ГОСТ 10200-2017, пеки ЕЗП-1 и АКП-4 - относятся к электродному пеку категории Б, пек ЕЗП-2, относится к электродному пеку категории Б1, а пеки ЕЗП-3 и АКП-5 относятся к электродному пеку категории В [12]. Из сравнения фракционного состава выбранных пеков, пеки ЕЗП-1, ЕЗП-2 и ЕЗП-3, имели большее содержание α -фракции, в отличие от пеков АКП-5 и АКП-6. Например, для электродных пеков категории В двух производителей, содержание α для ЕЗП-3 (38,7%) больше по сравнению с пекком АКП-5 (32,1%). Также пеки АКП-4 и АКП-5 имели низкое содержание α_1 -фракции 4,5% для АКП-4 и 5,7% для АКП-5. Выход летучих веществ X, в сравнении для пеков двух производителей: 1-для категории Б значение X, для пека ЕЗП-1 (54,3%) ниже, чем для пека АКП-4 (61,1%); 2-для пеков категории В, значение X, для пека ЕЗП-3 (49,7%) и для пека АКП-5 (57,6%). Низкая зольность ($\leq 0,2\%$) характерна для всех пеков. Содержание серы S^a для пеков распределялось следующим образом: пек ЕЗП-1 (2,19%); пек ЕЗП-2 (1,146%); пек ЕЗП-3 (0,71%); пек АКП-4 (1,025%).

Суммарное содержание вяжущих $\beta+\alpha_2$ –фракций в пеках связующих категорий Б1 и В, для пеков ЕЗП-3 (57,9%) и ЕЗП-2 (57,4%) и для пека АКП-5 (63,9%).

Содержание водорода H^a для пеков АКП-4 и АКП-5 выше чем для пеков ЕЗП-1 и ЕЗП-3, что также может определять высокий выход X для данных пеков.

Полученные пеки измельчались и просеивались через сита размером 200 мкм. для выделения из них асфальтенов (β -фракция) [12-13]. Разработанная методика выделения методом кипячения пека в толуоле для отделения $\beta+\gamma$ -фракции и дальнейшим осаждением асфальтенов в гексане, было установлено, что максимальный выход асфальтенов (приближенный к измеренному значению β -фракции) был характерен для электродных пеков категории В обоих производителей [13]. В работе [14], для выделенной α -фракции среднетемпературных электродных пеков было проведено измерение зольности и выхода летучих веществ, установлено, что большой вклад в зольность пека дает α -фракция, а в выход летучих веществ дает $\gamma+\beta$ -фракция.

Заключение. Получены данные фракционного и элементного состава для промышленных электродных пеков двух разных производителей. Определены категории полученных электродных пеков по значению T_p и фракционному составу. Установлено, что максимальное содержание вяжущих фракций $\beta+\alpha_2$ -63,9% было для пека категории В полученного с АО Евраз ЗСМК.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, <https://rscf.ru/project/22-13-00042/>

ЛИТЕРАТУРА

1. Уткин, Ю. А. Об оценке качества каменноугольного пека как связующего в производстве анодов/ Ю. А. Уткин, Э. А. Янко, Э. Я. Соловейчик, В. М. Страхов В. М. // Кокс и химия. 2012.- № 9.- С. 17-21.
2. Fu, S. Effect of iodine treatment on structural and electrochemical performance of coal tar pitch based carbon materials for sodium ion batteries/ S. Fu, T.

Yang, Y. Song // *Applied Surface Science*.2024.-V. 657.- P.159731.

3. Wang, Y. Mechanism and application in lithium ion batteries of ferrocene catalyzed coal tar pitch to prepare fibrous carbon material with soft and hard carbon hybrid structure/ Y. Wang, Z. Ma // *Fuel*.-2024.-V. 366.- P.131325.

4. Wang, L. Enhancement of coal tar pitch carbonization with biochar: A metallurgical formed biocoke product produced by waste coke breeze and bamboo powder/ L. Wang, Y. Yang Y., Y. Ou // *Fuel*.2024.-V.358,-B. -P. 130238.

5. Wang, L. Preparation of formed coke product as a coke substitute using a solid waste fuel: Trimethylbenzene improvement on coal tar pitch/ L.Wang, Y.Yang, Y. Ou // *Fuel*.-2023.-V. 346.-P.128275.

6. Zhang, K. Y. Experimental and theoretical insight into the effect of a novel composite dispersant on the properties of coal pitch water slurry/ K. Zhang, Y. Zhang, L. Zhou. // *Fuel*.-2024.-V. 365. P.131281.

7. Ковалев, Р. Ю. Применение пеков в получении функциональных материалов в том числе и наноматериалов / Р. Ю. Ковалев // *Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента, Кемерово, 08 февраля 2024 года. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. – С. 358-360.*

8. Bai, J. Coal tar pitch derived nitrogen-doped carbon dots with adjustable particle size for photocatalytic hydrogen generation/ J. Bai, N. Xiao, Yu. Wang, et all // *Carbon*. 2021. V. 174. С. 750-756

9. Huang, Y. Synthesis of photoluminescent SiC-SiO_x nanowires using coal tar pitch as carbon source/ Y. Huang, J. Liu, X. Liu, J. Sun, X. Liu // *Ceramics International*.2020.V. 46, I. 17. P. 27232-27237

10. Андросова, Е.В. Пек каменноугольной смолы как коллоидная система/ Е.В. Андросова, В.П. Крысин, В.П. Черняк // *Химия твердого топлива*. -1983.- №2.- С.48-51.

11. Makomaski, G. Study on the structure of pitch-polymer compositions by fluorescence microscope/ G. Makomaski // *Colloid Polym Science*. 2015.-293,-1.- P. 297–301.

12. Ковалев, Р. Ю. Сравнительный анализ промышленных образцов пеков и выделение из них А и В-фракций / Р. Ю. Ковалев, О. М. Гаврилюк, А. П. Никитин // Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента, Кемерово, 08 февраля 2024 года. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. – С. 361-363.

13. Ковалев, Р.Ю. Выделение асфальтенов из каменноугольных электродных пеков/Р.Ю. Ковалев, А.П. Никитин// Материалы во внешних полях: труды XII Международного онлайн-симпозиума / под ред. В.Е. Громова, Сибирский государственный индустриальный университет. – Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2024 – С.90-92.

14. Ковалев, Р.Ю. Выделение α -фракции среднетемпературных электродных пеков/Р.Ю. Ковалев// Россия молодая: Сборник материалов XVI Всероссийской, научно-практической конференции молодых ученых с международным участием, Кемерово, 16–19 апреля 2024 года. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2024. – С. 073501.1- 073501.4.

REFERENCES

1. Utkin, Yu. A. On the assessment of the quality of coal pitch as a binder in the production of anodes/ Yu. A. Utkin, E. A. Yanko, E. Ya. Soloveitchik, V. M. Strakhov V. M. // Coke and Chemistry. 2012.- No. 9.- pp. 17-21.

2. Fu, S. Effect of iodine treatment on structural and electrochemical performance of coal tar pitch based carbon materials for sodium ion batteries/ S. Fu, T. Yang, Y. Song // Applied Surface Science.2024.-V. 657.- P.159731.

3. Wang, Y. Mechanism and application in lithium ion batteries of ferrocene catalyzed coal tar pitch to prepare fibrous carbon material with soft and hard carbon hybrid structure/ Y. Wang, Z. Ma // Fuel.-2024.-V. 366.- P.131325.

4. Wang, L. Enhancement of coal tar pitch carbonization with biochar: A metallurgical formed biocoke product produced by waste coke breeze and bamboo powder/ L. Wang, Y. Yang Y., Y. Ou // Fuel.2024.-V.358,-B. -P. 130238.

5. Wang, L. Preparation of formed coke product as a coke substitute using a

solid waste fuel: Trimethylbenzene improvement on coal tar pitch/ L.Wang, Y.Yang, Y. Ou // *Fuel*.-2023.-V. 346.-P.128275.

6. Zhang, K. Y. Experimental and theoretical insight into the effect of a novel composite dispersant on the properties of coal pitch water slurry/ K. Zhang, Y. Zhang, L. Zhou. // *Fuel*.-2024.-V. 365. P.131281.

7. Kovalev, R. Y. The use of pecks in the production of functional materials, including nanomaterials / R. Y. Kovalev // Innovation Convention "Kuzbass: education, science, innovation": Materials of the XII Innovation Convention, Kemerovo, February 08, 2024. Kemerovo: Kemerovo State University, 2024. – pp. 358-360.

8. Bai, J. Coal tar pitch derived nitrogen-doped carbon dots with adjustable particle size for photocatalytic hydrogen generation/ J. Bai, N. Xiao, Yu. Wang, et all // *Carbon*. 2021. V. 174. C. 750-756

9. Huang, Y. Synthesis of photoluminescent SiC-SiO_x nanowires using coal tar pitch as carbon source/ Y. Huang, J. Liu, X. Liu, J. Sun, X. Liu // *Ceramics International*.2020.V. 46, I. 17. P. 27232-27237

10. Androsova, E.V. Pitch of coal tar as a colloidal system/ E.V. Androsova, V.P. Krysin, V.P. Chernyak // *Chemistry of solid fuels*. -1983.- №2.- P.48-51.

11. Makomaski, G. Study on the structure of pitch-polymer compositions by fluorescence microscope/ G. Makomaski // *Colloid Polym Science*. 2015.-293,-1.- P. 297–301.

12. Kovalev, R. Yu. Comparative analysis of industrial samples of pitches and isolation of A and B fractions from them / R. Yu. Kovalev, O. M. Gavriilyuk, A. P. Nikitin // Innovation Convention "Kuzbass: education, science, innovation": Materials of the XII Innovation Convention, Kemerovo, February 08, 2024. Kemerovo: Kemerovo State University, 2024. – pp. 361-363.

13. Kovalev, R.Y. Isolation of asphaltenes from carboniferous electrode pitches/R.Y. Kovalev, A.P. Nikitin// *Materials in external fields: Proceedings of the XII International Online Symposium* / edited by V.E. Gromov, Siberian State Industrial University. Novokuznetsk: SibGIU Publishing Center, 2024 – P.90-92.

14. Kovalev, R.Y. Isolation of the α -fraction of medium-temperature electrode

pitches/R.Y. Kovalev// Young Russia: Collection of materials of the XVI All-Russian Scientific and Practical Conference of Young Scientists with international participation, Kemerovo, April 16-19, 2024. Kemerovo: Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, 2024. – pp. 073501.1- 073501.4.

Ковалев Родион Юрьевич– к.ф.-м.н., научный сотрудник научный сотрудник Лаборатории термических превращений угля ФИЦ УУХ СО РАН

Никитин Андрей Павлович– к.ф.-м.н., старший научный сотрудник
Лаборатории термических превращений угля ФИЦ УУХ СО РАН

Наймушина Татьяна Михайловна– Ведущий инженер Лаборатории термических превращений угля ФИЦ УУХ СО РАН

УДК 691

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ
ВОДОЗАБОРНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Н.А. Белькова, С.В. Китаев

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

**Адрес для переписки: Белькова Наталья Анатольевна, E-mail: verlnata@mail.ru*

Проведен анализ основных требований, предъявляемых к водозаборным сооружениям (резервуарам, флотаторам и т.п.). Экспертиза качества как в процессе возведения, так и при приемке помогает выявить не только отклонения относительно нормативных требований, но и гарантирует безопасность водоснабжения. В работе представлены результаты оценки стабильности свойств сырьевых материалов для резервуаров: арматуры классов А240 и А500С и бетона классов В10 и В30, используемых при строительных работах ООО «Водстройсервис». Установлено, что для обеспечения не все свойства материалов стабильны. Для арматуры это показатели предела текучести, которые выходят за верхнюю границу допуска. Установлено так же, что используемый бетон имеет повышенные значения показателя прочности при сжатии.

Ключевые слова: водозаборные сооружения, резервуары, прочность при сжатии, временное сопротивление разрыву, предел текучести, контрольная карта, гистограмма распределения, класс бетона.

CONSTRUCTION QUALITY ASSESSMENT
WATER INTAKE FACILITIES

N.A. Bel'kova, S.V. Kitaev

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

**Corresponding author: Belkova Natalya Anatolyevna, E-mail: verlnata@mail.ru*

An analysis of the main requirements for water intake structures (tanks, flotators, etc.) was carried out. Quality examination both during construction and acceptance helps to identify not only deviations from regulatory requirements, but also guarantees the safety of water supply. The paper presents the results of assessing the stability of the properties of raw materials for tanks: reinforce-

ment of classes A240 and A500S and concrete of classes V10 and V30 used in the construction work of Vodstroyservice LLC. It is believed that not all properties of materials are stable to ensure. For rebars, this is a measure of yield strength that is outside the upper tolerance limit. It has also been found that the concrete used has increased compressive strength values.

Keywords: water intake structures, tanks, compressive strength, ultimate tensile strength, yield strength, control chart, distribution histogram, concrete class.

Введение. Водозаборные сооружения – это целый комплекс по добыче и переработке воды, взятой из природных источников. К водозаборным сооружениям относятся: резервуары, водоочистные сооружения, флотаторы, колодцы различного вида и т.п. В современных условиях, когда устойчивое водоснабжение становится ключевым вопросом, аккуратное и качественное строительство водозаборных сооружений становится приоритетом для обеспечения жизненно важных потребностей общества [1, 2].

В качестве резервуаров допускается использование подземных, наземных и надземных резервуаров, баков водонапорных башен.

К основным требованиям бетонных резервуаров относятся показатели прочности при сжатии и изгибе, водонепроницаемости, морозостойкости и трещиностойкости (в соответствии с СП 31.13330-2021 «Свод правил. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения»). Помимо этих требований к железобетонным резервуарам предъявляют требования к качеству поверхности резервуаров [3-5].

Для водозаборных сооружений (особенно резервуаров) предъявляют особые требования, которые касаются следующих моментов:

- не должно происходить изменение состава жидкости при взаимодействии с материалами корпуса резервуара;

- должна существовать возможность проведения очистки и дезинфекции внутренних поверхностей контейнера с использованием химических веществ;

- должна быть обеспечена защита от проникновения загрязнений из внешней среды внутрь резервуара [6 - 8].

Все эти условия учитываются при проектировании, и должны быть обеспечены при возведении резервуаров. При возведении железобетонных сооружений используются различные методы оценки качества, которые касаются определения свойств исходных материалов (в данном случае бетона и арматуры), качества строительных работ и свойств готового сооружения [9].

Целью данной работы является оценка качества бетона и арматуры, используемой для возведения резервуаров на бае ООО «Водстройсервис».

Анализ качества бетона и арматуры для водозаборных резервуаров статистическими методами

В работе для оценки свойств сырьевых материалов для водозаборных резервуаров использовались различные инструменты качества: контрольные карты и гистограммы распределения [10]. Данные для их построения были получены из журналов приемочных испытаний. Анализируемый период составил 3 месяца. При этом была проведена оценка для бетона классов В30 и В10; арматуры классов А500С Ø16 и А240 Ø12. Для бетона проводилась оценка стабильности качества по показателю прочности бетона при сжатии. Для арматуры – по показателям предела текучести, временного сопротивления разрыву и относительному удлинению.

Как видно по результатам, представленным на рисунке 1, можно сделать вывод, что показатель предела текучести арматуры находится в статистически неуправляемом (нестабильном) состоянии не зависимо от ее класса. Для арматуры класса А240 все значения превышают верхнюю границу допуска. Для арматуры класса А500С так же присутствуют значения, выходящие за верхнюю границу допуска.

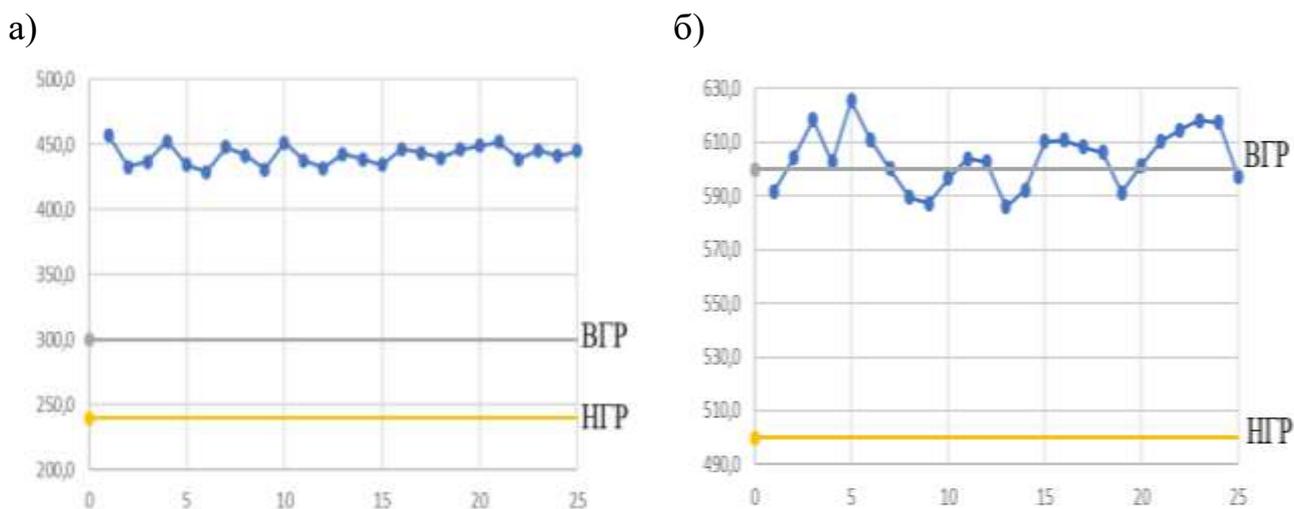


Рис. 1. Контрольная карта показателя предела текучести арматуры, Н/мм²
 а) класса А240 Ø 12; б) класса А500С Ø16

В результате анализа контрольных карт, представленных на рисунке 2, можно сделать вывод, что значения показателя временного сопротивления разрыву арматуры находятся в статистически управляемом состоянии, так как значения не пересекают контрольные границы (НГР=600 Н/мм² и ВГР=880 Н/мм² – для класса арматуры А500С; НГР=373 Н/мм² и ВГР=490 Н/мм² – для класса арматуры А240). То же самое можно сказать и о показателе относительного удлинения арматуры, которые находятся выше нижней контрольной границы (рис. 3).

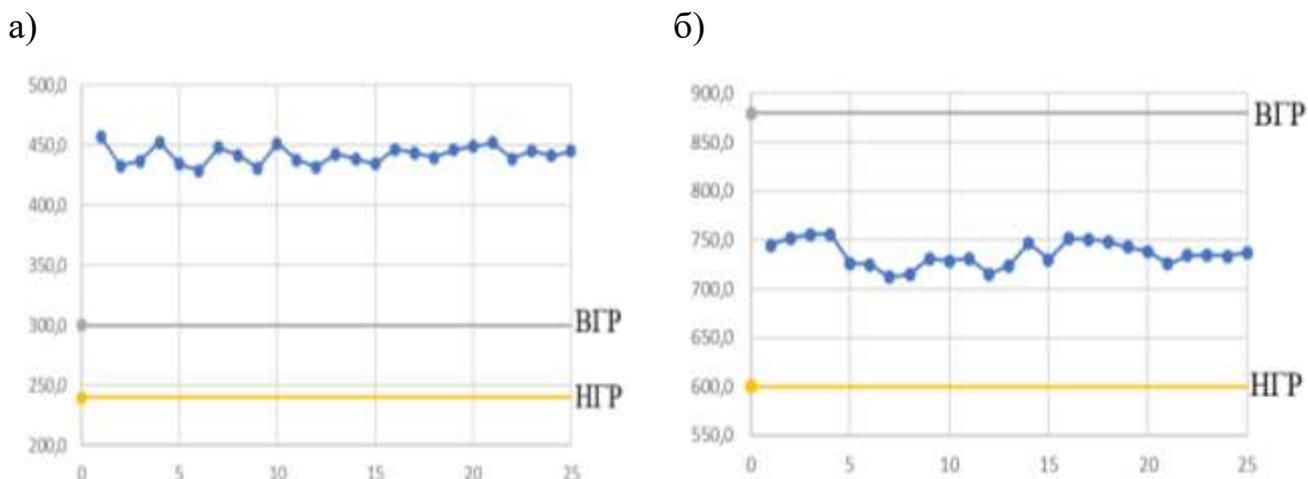


Рис. 2. Контрольная карта показателя временного сопротивления разрыву арматуры, Н/мм²

а) класса А240 Ø 12; б) класса А500С Ø16

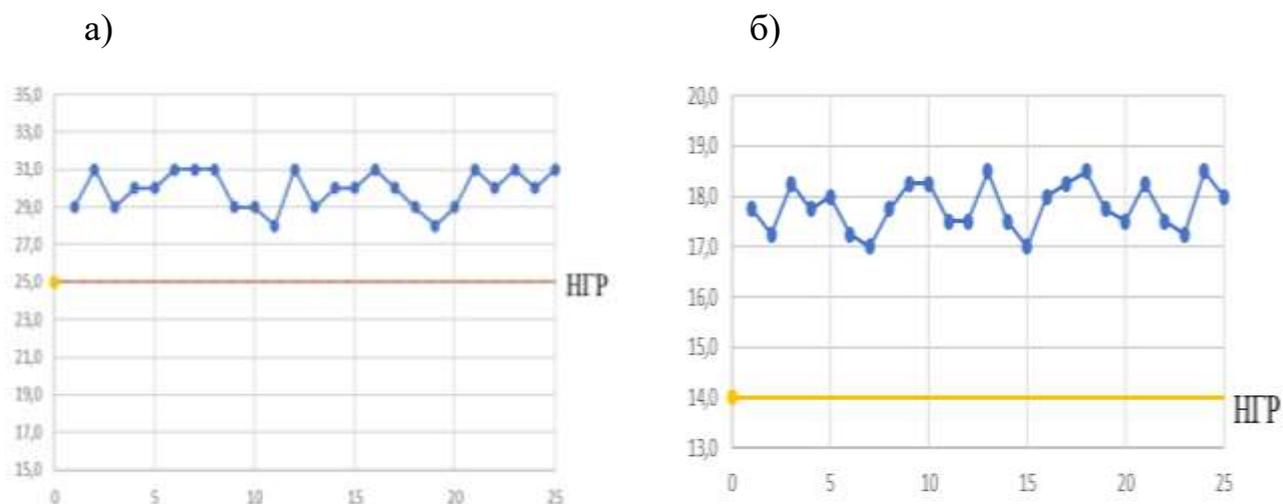


Рис. 3. Контрольная карта показателя относительного удлинения арматуры, %

а) класса А240 Ø 12; б) класса А500С Ø16

Далее рассмотрим результаты, касающиеся показателя прочности бетона при сжатии.

В результате анализа контрольных карт, представленных на рисунке 4, можно сделать вывод, что показатели предела прочности при сжатии находятся в статистически неуправляемом (нестабильном) состоянии, так как значения выборки прочности бетона находятся выше верхней и нижней контрольных границ, значения которых соответствуют: НГР=10,5 МПа и ВГР=11,35 МПа (для класса В10) и НГР=31,5 МПа и ВГР=34 МПа (для класса В30).

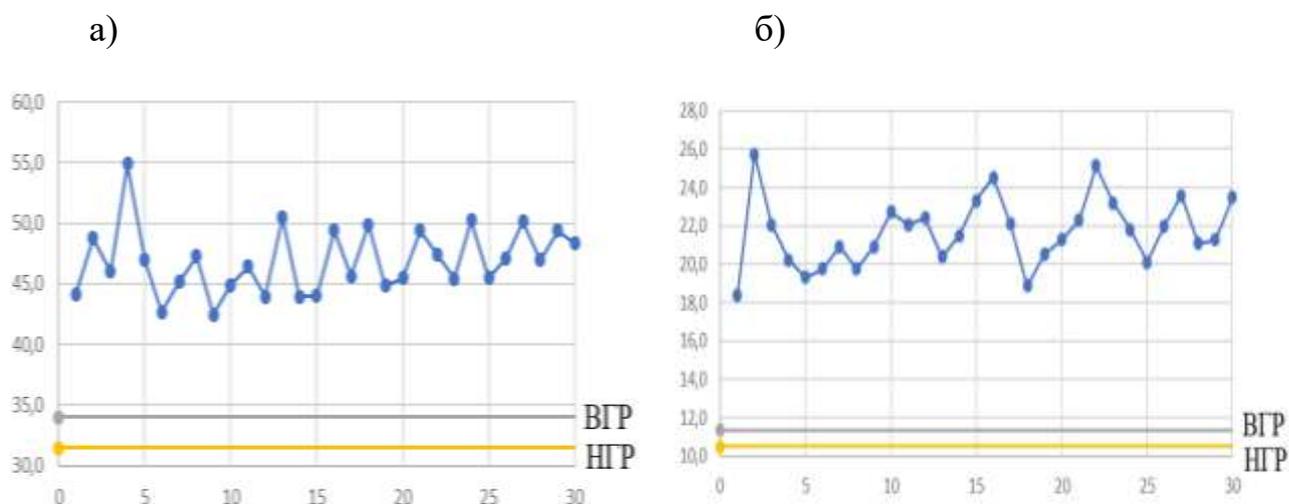
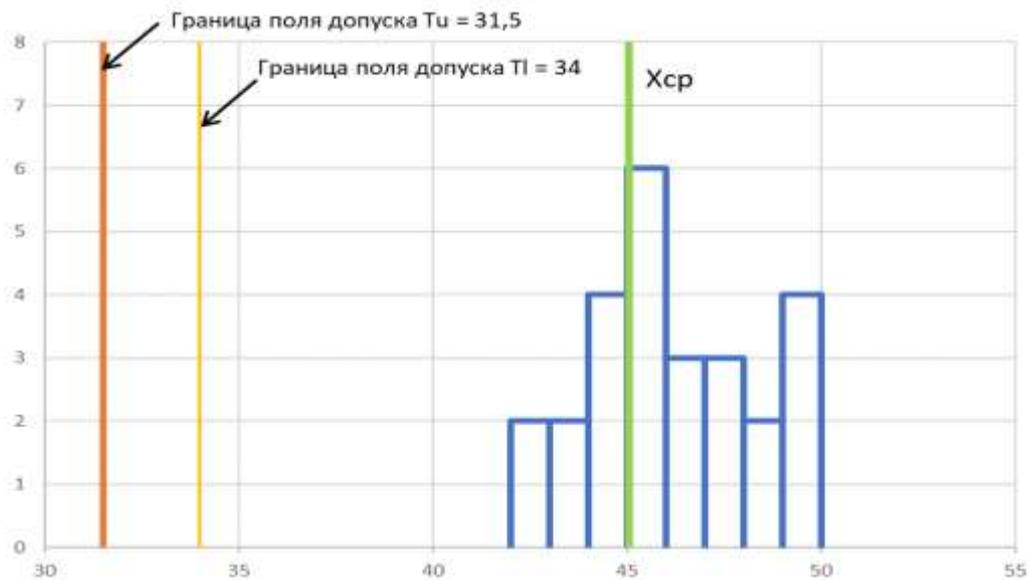


Рис. 4. Контрольная карта показателя прочности при сжатии бетона, МПа

а) класса В30; б) класса В10

Одним из более наглядных инструментов оценки качества является гистограмма распределения результатов [10], представленная на рис. 5.

а)



б)

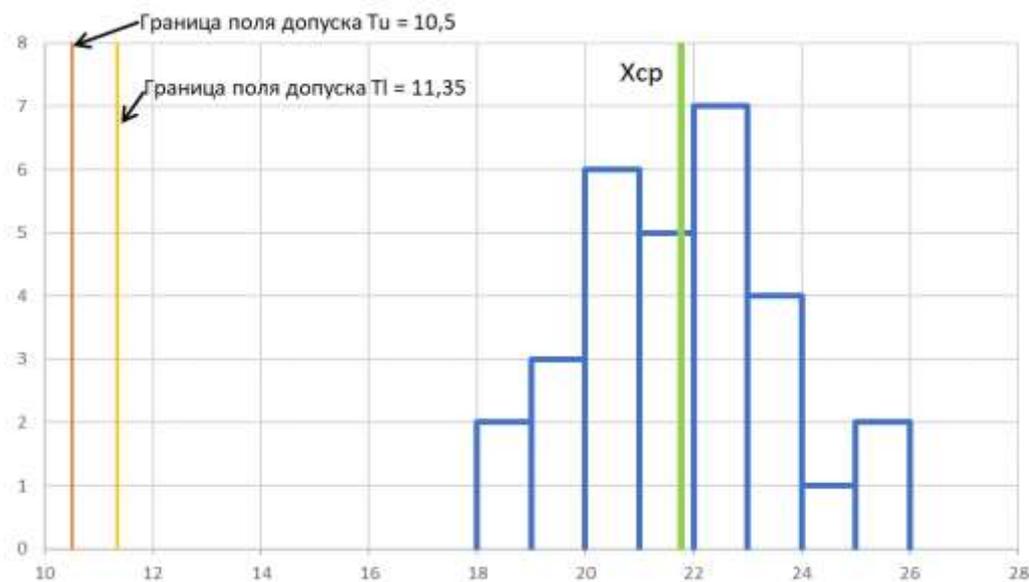


Рис. 5. Гистограмма прочности бетона на сжатие, МПа

а) класса В30; б) класса В10

Для бетона класса В30 гистограмма является распределенной с изолированным пиком и не выходит за нижнее поле допуска, равные 31,5 МПа. Анализ показал, что выборка значений прочности бетона значительно превышает минимальные требования класса прочности бетона В30, которые соответствуют 34 МПа. Среднее значение выборки составляет 45,1 МПа. Это свидетельствует о том, что бетон обладает большей, чем нормативная, прочностью и соответствует требованиям бетона класса В40.

Для бетона класса В10 гистограмма является нормально распределенной и не выходит за нижнее поле допуска, равные значению 10,5 МПа (рис. 5, б). При этом, если говорить о представленных данных, то видно, что значения прочности бетона значительно превышают установленные требования, которые соответствуют 11,35 МПа. Полученные в выборке значения превышают необходимые, соответствующие классу бетона В10. Среднее значение составляет 21,8 МПа, что ближе к классу бетона В15-В20. При этом, как было сказано выше, сами показатели прочности бетона имеют достаточно большой разброс.

Основные выводы и заключение.

В ходе экспертизы качества был проведен анализ показателей качества сырьевых материалов статистическими методами, в ходе которого установлено, что не все показатели соответствуют нормативным требованиям.

Так, в результате анализа контрольных карт для арматуры А500С можно сделать вывод, что большинство свойств находятся в статистически управляемом состоянии, так как значения выборки находятся выше нижней контрольной границы и не пересекают ее.

Для арматуры А240 установлено, что значения предела текучести и временного сопротивления разрыву находится в статистически неуправляемом (нестабильном) состоянии, так как значения выборки заходят за верхнюю контрольную границу, а процессы относительного удлинения находятся в стати-

стически управляемом состоянии, так как значения выборки арматуры пересекают контрольные границы.

Что касается бетона, то здесь можно сделать вывод, что такие высокие показатели прочности бетона разных классов, превышающие минимальные значения, свидетельствуют либо о перерасходе цемента или, либо об ошибке при работе с испытательным оборудованием.

Таким образом, для оптимизации и обеспечения заданного уровня качества водозаборных сооружений необходимо, во-первых, обеспечить правильность работы испытательного оборудования и, во-вторых, осуществить подбор состава бетона в соответствии с заданными проектом показателями, что позволит не только обеспечить необходимую стабильность свойств, но и (в случае перерасхода цемента) снизить себестоимость бетона. Именно это направление было выбрано нами для дальнейших исследований.

Литература

1. Оценка остаточной несущей способности монолитных железобетонных резервуаров для хранения воды производственного назначения / Г. А. Смоляго, С. В. Дрокин, Н. В. Фролов [и др.] // Наука и инновации в строительстве : Сборник докладов VII Международной научно-практической конференции, посвященной 170-летию В.Г. Шухова, Белгород, 12 апреля 2023 года. Том 1. Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2023. С. 94-100.

2. Вагапов Р. Ф. Конструктивные решения железобетонного резервуара противопожарного запаса воды объемом 3000 м³ на нефтяной станции / Р. Ф. Вагапов, Г. Р. Фаррахова // Перспективы науки. 2020. № 1(124). С. 53-55.

3. Сангинов А. М. Исследование надежности железобетонных резервуаров для хранения чистой воды в условиях высокой сейсмичности региона / А. М. Сангинов // Сейсмостойкое строительство. Безопасность сооружений. 2022. № 6. С. 46-54. – DOI 10.37153/2618-9283-2022-6-46-54.

4. Ксенофонтова Т. К. Расчет монолитных прямоугольных резервуаров для воды с учетом образования трещин / Т. К. Ксенофонтова, С. В. Засов // Природообустройство. 2015. № 5. С. 30-34.

5. Курбанов З. А. Оценка технического состояния строительных конструкций сооружений противопожарных резервуаров: №2, №3 / З. А. Курбанов, К. Е. Грушевский // НАУКА и ИННОВАЦИИ в XXI ВЕКЕ: АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ, ОТКРЫТИЯ и ДОСТИЖЕНИЯ : сборник статей XI Международной научно-практической конференции. В 3 частях, Пенза, 05 декабря 2018 года. Том Часть 1. Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2018. С. 47-50.

6. Алексеева А. В. Вопросы безопасного использования современных цементных материалов в практике питьевого водоснабжения / А. В. Алексеева, О. Н. Савостикова // Гигиена и санитария. 2022. Т. 101, № 12. С. 1458-1463. – DOI 10.47470/0016-9900-2022-101-12-1458-1463.

7. Шалпегин Я.С. Защита внутренней поверхности железобетонных резервуаров / Я.С. Шалпегин // Сборник трудов Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2016. С. 1004–1011.

8. Сайгашова Е. Е. Особенности бетонов для строительства гидротехнических сооружений / Е. Е. Сайгашова // Вестник Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова. 2017. № 20. С. 41-43.

9. Каретникова О. А. К вопросу обследования технического состояния типовых железобетонных подземных резервуаров / О. А. Каретникова, С. Ю. Киселева, Я. Я. Клещунов // Образование и наука в современных условиях. 2015. № 4(5). С. 198-201.

10. Смирнов, В. А. Статистические методы в управлении качеством : Учебник / В. А. Смирнов, И. И. Антонова. 1-е изд. Москва: Издательство Юрайт, 2024. 245 с. (Высшее образование). ISBN 978-5-534-18537-9.

REFERENCE

1. Assessment of the residual bearing capacity of monolithic reinforced concrete tanks for storing industrial water/G. A. Smolyago, S. V. Drokin, N. V. Frolov [et al.]//Science and innovations in construction: Collection of reports of the VII International Scientific and Practical Conference dedicated to the 170th anniversary of V.G. Shukhov, Belgorod, April 12, 2023. Volume 1. Belgorod: Belgo-Rodsky State Technological University named after V.G. Shukhov, 2023. S. 94-100.

2. Vagapov R.F. Structural Solutions for the 3000 m³ Reinforced Concrete Water Storage Tank at the Oil Station/R. F. Vagapov, G. R. Farrakhova//Prospects for Science. 2020. № 1(124). S. 53-55.

3. Sanginov A. M. Study of the reliability of reinforced concrete tanks for storing clean water in conditions of high seismicity of the region/A. M. Sanginov//Earthquake-resistant construction. Safety of facilities. 2022. № 6. S. 46-54. – DOI 10.37153/2618-9283-2022-6-46-54.

4. Ksenofontova T.K. Calculation of monolithic rectangular water tanks taking into account the formation of cracks/T.K. Ksenofontova, S.V. Zasov//Natural infrastructure. 2015. № 5. S. 30-34.

5. Kurbanov Z. A. Assessment of the technical condition of construction structures of fire tanks: No. 2, No. 3/Z. A. Kurbanov, K. E. Grushevsky//SCIENCE and INNOVATIONS in the XXI CENTURY: TOPICAL ISSUES, DISCOVERIES AND ACHIEVEMENTS: collection of articles XI International Scientific and Practical Conference. In 3 units, Penza, December 05, 2018. Volume Part 1. Penza: ICNS "Science and Enlightenment," 2018. S. 47-50.

6. Alekseeva A.V. Issues of the safe use of modern cement materials in the practice of drinking water supply/A.V. Alekseeva, O. N. Savostikova//Hygiene and sanitation. 2022. T. 101, NO. 12. S. 1458-1463. – DOI 10.47470/0016-9900-2022-101-12-1458-1463.

7. Shalpegin Ya.S. Protection of the inner surface of reinforced concrete reserve-ares/Y.S. Shalpegin//Collection of works International scientific and technical

conference of young scientists BSTU named after V.G. Shukhov. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2016. S. 1004-1011.

8. Saigashova E.E. Features of concrete for the construction of hydraulic structures/E.E. Saigashova//Bulletin of the Khakass State University named after N.F. Katanov. 2017. № 20. S. 41-43.

9. Karetnikova O. A. On the issue of inspecting the technical condition of typical reinforced concrete underground tanks/O. A. Karetnikova, S. Yu. Kiseleva, Ya. Ya. Kleshchunov//Education and science in modern conditions. 2015. № 4(5). S. 198-201.

10. Smirnov, V. A. Statistical methods in quality management: Textbook/V. A. Smirnov, I. I. Antonova. 1st ed. Moscow: Yurayt Publishing House, 2024. 245 p. (Higher education). ISBN 978-5-534-18537-9.

БЕЛЬКОВА НАТАЛЬЯ АНАТОЛЬЕВНА - К.Т.Н., ДОЦЕНТ КАФЕДРЫ ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ ВОРОНЕЖСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Китаев Сергей Владимирович - магистрант группы мЭКСМ-221 Строительного факультета Воронежского государственного технического университета

ПЕРСОНАЛИИ

Памяти Анатолия Ивановича Калиничева



04.06.1942 – 18.08.2024

Сообщество специалистов по хроматографии понесло значительную утрату – на 83 году ушел из жизни доктор химических наук, физико-химик и теоретик хроматографии - Анатолий Иванович Калиничев. Анатолий Иванович окончил физический факультет МГУ в 1964 году и поступил на работу в Институт электронных математических машин, где предметом исследований были нейронные сети. В 1968 году перешел в Институт физической химии на работу в лабораторию хроматографии под руководством К.В. Чмутова и все последующую научную деятельность посвятил теоретическим разработкам в области хроматографии.

Кандидатская диссертация в области физико-математических наук, посвященная теоретическому описанию нелинейной динамики сорбции, была успешно защищена А.И. Калиничевым в 1973 г. Его дальнейшие исследования были в области кинетики и динамики многокомпонентных систем, теории фронтальной хроматографии. В 1985 г. Анатолий Иванович защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук. Научная дискуссия с известным специалистом по ионному обмену Фридрихом Гельферихом привела к созданию т.н. «модели Калиничева», принесшей ему мировую из-

вестность. Публикации Анатолия Ивановича, среди которых глава в известной монографии «IEX&SE» (M.Dekker,1995), статьи в зарубежной и отечественной академической печати сделали его широко известным среди отечественных и зарубежных специалистов в области ионного обмена и хроматографии.

Анатолий Иванович был желанным гостем на многих международных конференциях – в Германии, Японии, Англии и др. Многолетняя дружба и сотрудничество с директором Института технической химии Исследовательского центра в Карлсруэ Вольфгангом Хёлем способствовало развитию А.И. Калиничевым теории ионного обмена в многокомпонентных системах. По этой тематике в 2006 г. Анатолий Иванович читал лекции в четырех университетах Тайваня. Анатолием Ивановичем была разработана новая модель многокомпонентного массопереноса в бифункциональной матрице для нанокompозитов.

Калиничев А.И. принимал активное участие в научных мероприятиях, проводимых в г. Воронеж, в работе редакции журнала «Сорбционные и хроматографические процессы», издаваемом в ВГУ.

С уходом Анатолия Ивановича Калиничева, к величайшему огорчению, российская наука теряет ученого из плеяды глубоких мыслителей, ученых с мировым именем, прославивших на весь мир отечественную хроматографию.

Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рыбакова Е.В., Славинская Г.В.

Рудаков Олег Борисович - зав. Кафедрой ХХТМ ВГТУ

Селеменев Владимир Федорович - профессор кафедры Аналит. Химии ВГУ,

Рыбакова Елена Вениаминовна - уч. Секретарь объединенной комиссии РАН по хроматографии,

Славинская Галина Владимировна - профессор каф. хХТМ

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 3 (42), 2024

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 22.06.2024.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 12,9. Уч.-изд. л. 8,4.
Тираж 35 экз. Заказ № 81
Цена свободная*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84