



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

Воронежский государственный  
технический университет

Химия, физика и механика  
материалов

**НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ**

Выпуск № 4 (43), 2024

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 № 4 (43), 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, ВГЛУ); 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, ВГЛУ); 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, marishwedowa@mail.ru

## СОДЕРЖАНИЕ

### *ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА*

*Шабловский Я.О.*

Оценка химической активности твёрдых реагентов при их структурных трансформациях..... 4

*Мосеенков С.И., Заворин А.В., Кузнецов В.Л.* Влияние добавок функционализированных многостенных углеродных нанотрубок на структуру и прочность цементного камня..... 18

### *ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ*

*Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Шаповалов П.А.* Синтез магнитных сорбентов на основе фуллерена  $C_{60}$  и исследование их сорбционных свойств по отношению к нонилфенолу и его производным..... 41

### *ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ*

*Ковалев Р.Ю., Никитин А.П.* Получение пековых полукоксов методом низкотемпературной карбонизации электродных пеков..... 61

### *ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ*

*Коновалова В.С., Ваганов Н.А., Раджабов С.З.* Нейросети как инструмент подбора защитных покрытий для стальной арматуры..... 70

*Отченашенко А.И., Корнеева В.В., Чернышев И.С., Алексеенко У.В.* Применение методов машинного обучения для прогнозирования коррозионного поведения биodeградируемых магниевых сплавов..... 89

### *ПЕРСОНАЛИИ*

*Елисеева Т.В., Рудаков О.Б., Хамизов Р.Х.* Поздравляем профессора Владимира Федоровича Селеменова с юбилеем!..... 101

*Панфилов Д.В., Перцев В.Т., Усачев А.М., Белькова Н.А., Рудаков О.Б.* Памяти Усачева Сергея Михайловича ..... 104



**УДК 544.424**

**ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТВЁРДЫХ РЕАГЕНТОВ  
ПРИ ИХ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЯХ**

***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*

По сравнению со своим кристаллическим состоянием вещество в стеклообразном состоянии, оставаясь твёрдым, приобретает более высокую химическую активность. Для количественной оценки такого повышения нами получено выражение для молярной энергии Гиббса вещества в стеклообразном состоянии.

Сформулировано следующее правило доменизационной активации: реакцию с участием кристаллического реагента следует проводить в области его полиморфного превращения с использованием той его модификации, которая в бóльшей степени подвержена доменизации. Определена кратность ускорения реакции за счёт доменизации реагента. По сравнению с механоактивацией доменизационная активация как путь упрощения твёрдофазного синтеза имеет два преимущества – воспроизводимость и однонаправленность. Последнее особенно существенно, т.к. подпороговое измельчение приведёт к механохимической пассивации: из-за аннигиляции бóльшей части дефектов химическая активность микрозёрен окажется пониженной, а не повышенной.

При любом твёрдофазном синтезе возможна спонтанная подмена полиморфной модификации: первоначально кристаллизовавшаяся модификация перестанет образовываться после того, как получена другая форма, если последняя в тех же условиях кристаллизуется самопроизвольно. Для однозначного разграничения изотермических модификаций получены

критерирующие неравенства, показывающие, что менее устойчивая модификация имеет меньшую изобарную теплоёмкость и меньшую плотность.

**Ключевые слова:** твёрдый реагент, химическая активность, реакционная способность, фазообразующее стеклование, монокотропный полиморфизм, метастабильная модификация.

## ESTIMATES FOR THE REACTIVITY OF SOLIDS AT STRUCTURAL TRANSFORMATIONS

*Ya.O. Shablovsky*

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

*\*Corresponding authors: [ya.shablovsky@yandex.ru](mailto:ya.shablovsky@yandex.ru)*

Synthesizing new solid materials with desired structure and properties is impossible without understanding reactions involving solids. In its turn solving the latter problem needs understanding the chemical reactivity of solids. The factors governing solid state reactivity are the subject of our paper. The influence of the reagent's structure is of primary importance, and structure transformations, i.e. rearrangements of chemical constituents in a solid, provide a new dimension in the control of solid-state reactivity. We consider two types of structure transformations: amorphization (vitrification) and polymorphic transformation.

In accordance with our previous concept the glassy state of a substance is regarded as its special phase while vitrification is considered as a particular phase transition. The paradigm of this kind enabled to give the analytical estimate for the reactivity change caused by vitrification. The rule of domenzational activation of a polymorphic reagent is established. Inequalities criterizing the mutual hierarchy of stability in the set of isothermic structural modifications are obtained.

**Keywords:** solid reagent, chemical activity, reactivity, phase-forming vitrification, monotropic polymorphism, metastable modification.

### **Введение**

Трансформация вещества, сопровождающаяся перестройкой его структуры, вызывает соответствующие качественные изменения его свойств и потому приводит к изменению его химической активности. Актуальность этой пробле-

мы обусловлена тем, что в стандартном состоянии химическая активность твёрдых веществ, как правило, удручающе мала из-за кинетических и диффузионных ограничений. Длительное время господствовало убеждение, что это затруднение преодолеют механохимические методы активации, но на современном этапе приходится констатировать [1, 2], что промышленная применимость механохимических реакторов весьма ограничена в силу целого ряда причин, прежде всего из-за чрезмерно высоких удельных энергозатрат. В данной работе исследованы изменения химической активности твёрдого реагента в результате его структурной трансформации. Для этого существуют два пути: аморфизация (стеклование) и полиморфное превращение.

Необходимо различать макромолекулярное и фазообразующее стеклование. Макромолекулярное стеклование обуславливают процессы, стабилизирующие конформации макромолекул флюида, кристаллизация которого невозможна. Базовые положения молекулярной теории таких веществ изложены во второй главе монографии [3].

Здесь, продолжая наши исследования [4], мы рассмотрим фазообразующее стеклование – затвердевание расплава, термодинамически альтернативное по отношению к кристаллизации того же расплава. Авторы [5] доказали преемственность стеклообразного состояния вещества по отношению к его кристаллической фазе, из расплава которой получено данное стекло. Такая преемственность означает, что стеклообразное состояние вещества – особая фаза этого вещества, а стеклование – фазообразующий процесс. Закономерности стеклования органических композитов [6], металлических систем [7] и т.д. качественно идентичны поведению "классических" стеклообразователей. Единообразие этих закономерностей свидетельствует об их универсальности.

Полиморфизм кристаллических соединений, напротив, столь же многообразен, как и сами эти соединения. Тем не менее, влияние полиморфизма на химическую активность подчиняется общим закономерностям, выявление которых – одна из целей нашей работы.

Вначале дадим аналитическое описание изменения химической активности вещества при его переходе из стандартного кристаллического состояния в стеклообразное состояние.

### Стеклообразные реагенты

Отправная точка нашего анализа – общее выражение для молярной энергии Гельмгольца [8, с. 124]

$$\phi = \phi^{\circ} + k_B \int_0^{\infty} \ln \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right] g(\omega) d\omega, \quad (1)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Чтобы детализировать аналитический вид функции  $g(\omega)$  спектральной плотности фононных состояний, будем руководствоваться тем, что при стекловании расплава, т.е. при достижении им предельной вязкости, атомы утрачивают способность к спонтанной делокализации, так что конфигурация межатомных связей приобретает квазистационарность, а образуемая ими пространственная сетка становится воспроизводимой по элементарному структурному фрагменту (ЭСФ) – атомной группировке, репликация которой при случайных вариациях пространственных углов между направлениями химических связей её атомов воссоздаёт структуру стекла. Если одиночный ЭСФ имеет объём  $\nu_0$ , то количество собственных колебаний ЭСФ, имеющих заданную поляризацию в промежутке частот  $[\omega; \omega+d\omega]$ , равно

$$g(\omega)d\omega = \frac{4\pi\nu_0\omega^2}{(2\pi c)^3} d\omega = \frac{\nu_0\omega^2}{2\pi^2 c^3} d\omega,$$

где  $c$  – скорость упругих волн. Одиночный ЭСФ в стекле представляет собой мезоскопическую область локальной анизотропии, но при этом ориентации соседних ЭСФ никак не скоррелированы, т.к. макроскопически стёкла изотропны. Антибатная суперпозиция мезоскопической регулярности и макроскопической структурной нерегулярности стеклообразного состояния означает, что

в стекле собственные продольные фононы ЭСФ существенно подавлены по сравнению с поперечными фононами. Тогда, обозначив  $c_l$  и  $c_t$  соответственно скорости продольных и поперечных упругих колебаний ЭСФ, для спектральной плотности фоновых состояний будем иметь равенство

$$g(\omega) = \frac{v_0}{2\pi^2} \left( \frac{j_l}{c_l^3} + \frac{j_t}{c_t^3} \right) \omega^2, \quad (2)$$

в котором

$$0 < j_l < 1, \quad j_t \gg 2. \quad (3)$$

Как обычно, полагаем, что спектр собственных колебаний ограничен:

$$g(\omega)|_{\omega > \hat{\omega}} = 0.$$

Условие нормировки

$$\int_0^{\hat{\omega}} g(\omega) d\omega = 3N_0$$

даёт:

$$\hat{\omega} = c_l c_t \sqrt[3]{\frac{18\pi^2 N_0}{v_0 (j_t c_l^3 + j_l c_t^3)}}, \quad (4)$$

где  $N_0$  – количество ЭСФ, приходящихся на 1 моль вещества. Из (3), (4)

вытекает, что характеристическая температура  $\hat{\theta} = \hbar \hat{\omega} / k_B$  весьма низка (значительно ниже типичных значений дебаевской температуры для кристаллов). Следовательно, даже при умеренных температурах

$$\frac{T}{\hat{\theta}} \gg 1.$$

Тогда с учётом (2) выражение (1) принимает вид

$$\phi = \phi^\circ + N_0 k_B T (3 \ln(\hat{\theta}/T) - 1). \quad (5)$$

Чтобы перейти к выражению для молярной энергии Гиббса

$$G = \phi + pV, \quad (6)$$

где  $p$  – давление,  $V$  – молярный объём, предварительно выразим коэффициент объёмного теплового расширения стекла из закона Симхи-Бойера [9]



$$T_g \cdot (\alpha_l - \alpha_g) = L_g = \text{const} \quad (7)$$

где  $\alpha_l$  и  $\alpha_g$  – коэффициенты объёмного теплового расширения жидкого и стеклообразного вещества соответственно. Применяя (7), из (5) и (6) для молярной энергии Гиббса вещества в стеклообразном состоянии окончательно получаем:

$$\Delta G = \Delta G_{298}^{\circ} + N_0 k_B T (3 \ln(\hat{\theta}/T) - 1) + \left( \alpha_l - \frac{L_g}{T_g} \right) (T - 298) p, \quad T \geq 298 \text{ К.} \quad (8)$$

При этом с учётом уточнённых данных [10] рекомендуется значение  $L_g = 0,11$ .

### Полиморфные реагенты

Для выявления закономерностей влияния полиморфизма кристаллических реагентов на их химическую активность будем исходить из фундаментального правила [11]: диссимметрия, возникающая в системе, наличествует в причинах, обусловивших эту диссимметрию. Охлаждение/нагрев и (или) гидростатическое сжатие, вызывающие диссимметризацию кристаллической структуры при полиморфном превращении, изотропны. Анизотропия понижения симметрии структуры кристалла при его полиморфном превращении и изотропия внешнего воздействия, вызывающего это превращение, нивелируются за счёт того, что при переходе в низкосимметричную модификацию кристалл разбивается на домены.

Примем во внимание две особенности доменизации.

Во-первых, доменные границы "закрепляются" на неоднородностях и дефектах структуры, т.е. на реакционно активных центрах. Благодаря этому доменизация кристалла подавляет аннигиляцию его дефектов, т.е. стабилизирует концентрацию реакционно активных центров.

Во-вторых, расположение доменов в низкосимметричной модификации подчинено элементам симметрии, утрачиваемым при полиморфном переходе: если  $g^{\bullet}$  – группа Гесселя высокосимметричной модификации,  $g$  – группа Гес-

селя низкосимметричной модификации, то структура отдельного домена имеет симметрию группы  $g$ , тогда как симметрия полидоменного кристалла в целом соответствует группе  $g^\bullet$ . Это означает, что доменизация "разворачивает" мезоскопические фрагменты кристаллической структуры, придавая совокупности этих фрагментов утраченные при полиморфном переходе добавочные плоскости и/или оси симметрии. В результате происходит изометризация межблочных границ, облегчающая протекание реакции на этих границах: ускорение реакции за счёт доменизации реагента окажется кратно порядку подгруппы

$$F = g^\bullet \setminus g. \quad (9)$$

Обобщая сказанное, можем сформулировать следующее правило доменизационной активации: реакцию с участием кристаллического реагента следует проводить в области его полиморфного превращения с использованием той его модификации, которая в бóльшей степени подвержена доменизации. При этом необходимо различать два альтернативных случая.

При подгрупповой подчинённости структур смежных модификаций, т.е. при

$$g \subset g^\bullet, \quad (10)$$

доменизована низкосимметричная модификация. При отсутствии у структур смежных модификаций подчинённости (10) для проведения реакции следует использовать ту модификацию реагента, структура которой более низкосимметрична по отношению к общей надгруппе групп  $g$  и  $g^\bullet$ .

Основное практическое значение доменизационной активации – способность значительно облегчить проведение гетерогенных реакций с участием тугоплавких реагентов. Это существенно, т.к. полноценной альтернативы твёрдофазному синтезу, основанному на высокоинтенсивном нагреве, пока нет. Как уже отмечалось во введении, основным направлением разработки такой альтернативы является механохимия. Её отправной точкой служит измельчение твёрдых реагентов, которое, во-первых, увеличивает удельную реакционную поверхность, а во-вторых, изменяет количество реакционных центров – дефектов кристаллического строения. Воздействие этих двух факторов на реакцион-

ную способность не симбатно, а её изменение по мере измельчения вещества не монотонно.

В самом деле, каждый дефект кристаллической решётки создаёт в ней локальное механическое напряжение и находится в термодинамически неравновесном состоянии. При его релаксации происходит вытеснение дефектов структуры на границы кристаллов. Альтернативные дефекты (положительные и отрицательные дислокации, атомные вакансии и межузельные внедрения) подвержены такому вытеснению к границам кристаллической фазы в равной мере, а сам процесс выноса дефектов из внутренних областей кристалла в его поверхностный слой тем интенсивнее, чем меньше кристалл. Вследствие этого подпороговое измельчение приведёт к механохимической пассивации: из-за аннигиляции бóльшей части дефектов химическая активность микрозёрен окажется пониженной, а не повышенной.

Описанная диспергационная инверсивность химической активности кристаллических веществ – причина того, что механохимические реакции, во-первых, труднопроизводимы [1], а во-вторых, протекают избирательно: замечено [2], что многие вещества, легко вступающие в твёрдофазные реакции при нагреве, не взаимодействуют в механохимическом реакторе даже после десятков часов непрерывного энергонапряжённого размола. В связи с этим можно констатировать: по сравнению с механоактивацией доменизационная активация как путь упрощения твёрдофазного синтеза имеет два преимущества – воспроизводимость и однонаправленность.

В работе [12] было показано: 1) формирование кристаллической фазы происходит в условиях конкуренции кристаллохимической и энергетической оптимальности; 2) чем выше кристаллохимический приоритет структуры термодинамически неустойчивой фазы, тем выше кинетическая устойчивость этой фазы, т.е. тем шире термодинамические границы её метастабильного существования. Из 1) и 2) вытекает, что при любом твёрдофазном синтезе возможна спонтанная подмена полиморфной модификации: первоначально кристаллизовавшаяся модификация перестанет образовываться после того, как получена

другая форма, если последняя в тех же условиях кристаллизуется самопроизвольно. Приведём пример.

Оксид свинца(IV)  $PbO_2$  известен в форме платтнерита (пр.гр.  $P4_2/mnm$ ) и в форме скрутинита (пр.гр.  $Pbcn$ ). Скрутинит имеет пониженную термодинамическую устойчивость, но при этом обладает повышенным кристаллохимическим приоритетом ( $Pbcn.: P4_2/mnm = 5,37 : 1$ ). Синтез  $PbO_2$  обычно даёт поликристаллическую смесь, в которой преобладание какой-либо модификации определяется кислотностью среды, природой прекурсоров, примесями и т.п. [13].

Подобные свидетельства в литературе редки: если подмена полиморфной модификации не проявляется наглядно, то для её обнаружения требуется структурный анализ. По данной причине доступные описания спонтанных подмен полиморфной модификации (см. обзор [14]), как правило, относятся к фармацевтическим синтезам, для которых такие подмены особенно критичны.

Критерируем иерархию устойчивости изотермических модификаций продукта синтеза.

Будем различать характеристики изотермических модификаций I и II одним и двумя штрихами. В любой подобной паре модификаций не более одной термодинамически стабильной, поэтому полиморфное превращение  $I \rightarrow II$  может быть только монотропным. Сказанное означает, что в точке перехода  $I \rightarrow II$  профиль  $G'(T)$  не пересекается с профилем  $G''(T)$ , а соприкасается с ним (см. рисунок). При этом чем менее стабильна модификация, тем медленнее с ростом температуры увеличивается кривизна профиля, определяемая величиной молярной энтропии данной модификации. Следовательно, менее устойчивая модификация имеет меньшую изобарную теплоёмкость:

$$C'_p < C''_p. \quad (11)$$

В работе [4] было показано: поверхность  $G(T, p)$  образована точками эллиптического типа, т.е. располагается по одну сторону от любой своей каса-

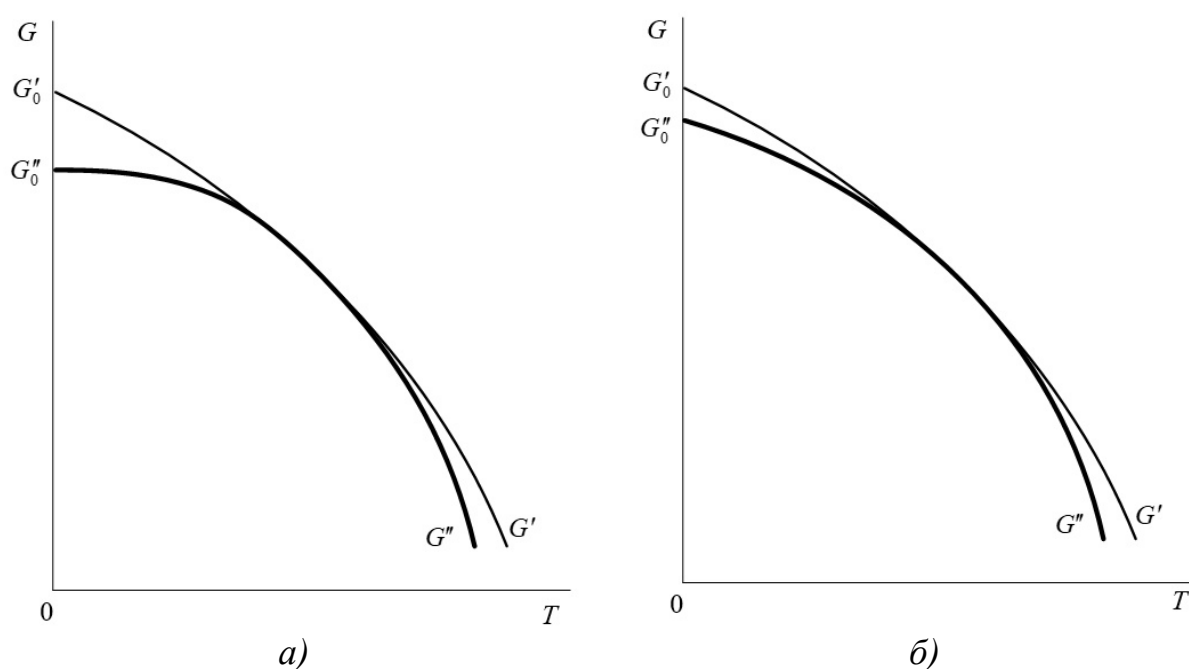
тельной плоскости. В силу этого ограничения из неравенства  $G'_0 > G''_0$  вытекает общее соотношение молярных объёмов

$$V' > V'',$$

откуда следует итоговое соотношение плотностей

$$\rho' < \rho''. \quad (12)$$

Таким образом, менее устойчивая модификация имеет меньшую изобарную теплоёмкость и меньшую плотность.



Общий вид изобарических профилей энергии Гиббса при монотропном полиморфном переходе  $I \rightarrow II$ :  $a$  – переход в стабильную модификацию,  $b$  – переход в метастабильную модификацию

### Заключение

Вещество в стеклообразном состоянии, оставаясь твёрдым, приобретает химическую активность, повышенную относительно своего стандартного кристаллического состояния. Для количественной оценки этого повышения получено выражение (8) для молярной энергии Гиббса вещества в стеклообразном состоянии.



Сформулировано следующее правило доменизационной активации: реакцию с участием кристаллического реагента следует проводить в области его полиморфного превращения с использованием той его модификации, которая в большей степени подвержена доменизации. Основное практическое значение доменизационной активации – способность значительно облегчить проведение гетерогенных реакций с участием тугоплавких реагентов. Кратность ускорения реакции за счёт доменизации реагента определяется равенством (9).

По сравнению с механоактивацией доменизационная активация как путь упрощения твёрдофазного синтеза имеет два преимущества – воспроизводимость и однонаправленность. Последнее особенно существенно, т.к. подпороговое измельчение приведёт к механохимической пассивации: из-за аннигиляции выходящих на поверхность дефектов химическая активность микрорезервов окажется пониженной, а не повышенной.

При любом твёрдофазном синтезе возможна спонтанная подмена полиморфной модификации: первоначально кристаллизовавшаяся модификация перестанет образовываться после того, как получена другая форма, если последняя в тех же условиях кристаллизуется самопроизвольно. Для разграничения изотермических модификаций получены критерирующие неравенства (11) и (12): менее устойчивая модификация имеет меньшую изобарную теплоёмкость и меньшую плотность.

### **Список литературы**

1. Рогачёв А. С. Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях // Успехи химии. 2019. Т. 88, № 9. С. 875–900.
2. Зырянов В. В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 2. С. 107–137.
3. Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. [и др.]. Липидомика. Воронеж : Научная книга, 2023. 316 с. С. 52–65.

4. Шабловский Я.О. Термохимия стеклования расплавов // Химия, физика и механика материалов. 2023. № 2 (37). С. 4–22.
5. Митрофанов Ю.П., Кобелев Н.П., Хоник В.А. О связи свойств металлических стёкол и материнских кристаллов // Физика твёрдого тела. 2019, Т. 61, № 6. С. 1040–1046.
6. Глазков С.С., Рудаков О.Б. Хемосорбционные процессы при создании целлюлозосодержащих композитов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 1. С. 67–73.
7. Хоник В.А. Новые представления о плавлении веществ, стекловании расплавов и релаксации стекол // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18, № 4. С. 2045–2046.
8. Ягодковский В. Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2005. 495 с.
9. Simha R., Boyer R.F. On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37, № 5. P. 1003–1007.
10. Chee K. K. Correlation between glass transition temperature and thermal expansion coefficients: Its interpretation and implication // Journal of Macromolecular Science, Part B. 1988. Vol. 27, № 4. P. 305–318.
11. Войтеховский Ю. Л. О принципе диссимметрии П. Кюри // Зап. Рос. минерал. общ-ва. 2019. Т. 148, № 3. С. 118–129.
12. Шабловский Я.О. Преемственность структур при топохимическом синтезе кристаллических материалов // Химия, физика и механика материалов. 2020. Т. 25, № 2. С. 48–78.
13. Cong H. N., Chartier P. Electrodeposited  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> in sulfuric acid: Recharge, cycling and morphology // Journal of Power Sources. 1984. Vol. 13, № 3. P. 223–233.
14. Bučar D.-K., Lancaster R. W., Bernstein J. Disappearing polymorphs revisited // Angewandte Chemie International Edition. 2015. Vol. 54, № 24. P. 6972–6993.

## References

1. Rogachev A.S. Mechanical activation of heterogeneous exothermic reactions in powder mixtures. *Russian Chemical Reviews*, 2019, vol. 88, no. 9, p. 875–900.
2. Zyryanov V.V. Mechanochemical synthesis of complex oxides. *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, no. 2, pp. 107–137.
3. Selemenev V.F., Rudakova L.V., Rudakov O.B. [et al.]. *Lipidomika. Voronezh : Nauchnaja kniga*, 2023. 316 p. (in Russian)
4. Shablovsky Ya.O. Thermochemistry of melts vitrification. *Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials]*, 2023, no. 2 (37), pp. 4–22.
5. Mitrofanov Yu.P., Kobelev N.P., Honik V.A. O svjazi svojstv metallicheskikh stjokol i materinskih kristallov. *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, no. 6, p. 962–968. (in Russian).
6. Glazkov S.S., Rudakov O.B. Hemosorbcionnye processy pri sozdanii celljulozosoderzhashhij kompozitov. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*, 2009, vol. 9, no. 1, p. 67–73. (in Russian).
7. Khonik V.A. New ideas on melting of substances, vitrification of melts and relaxation of glasses. *Vestnik TGU*, 2013, vol. 18, no. 4, pp. 2045–2046. (in Russian)
8. Yagodovskij V. D. *Statisticheskaja termodinamika v fizicheskoj himii*. M.: Binom. Laboratorija znanij, 2005. 495 p. (in Russian)
9. Simha R., Boyer R.F. On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion. *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 37, no. 5, pp. 1003–1007.
10. Chee K. K. Correlation between glass transition temperature and thermal expansion coefficients: Its interpretation and implication // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 1988, vol. 27, no. 4, pp. 305–318.
11. Voytekhovskiy Yu. Once again about the Curie dissymmetry principle *Proceedings of the Russian Mineralogical society*. 2019, vol. 148, no. 3, pp. 118–129.

12. Shablovsky Ya.O. [Succession of structures at topochemical synthesis of crystalline materials]. *Himiya, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials]. 2020, no. 2, pp. 48–78. (in Russian).
13. Cong H. N., Chartier P. Electrodeposited  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> in sulfuric acid: Recharge, cycling and morphology. *Journal of Power Sources*, 1984, vol. 13, no. 3, pp. 223–233.
14. Bučar D.-K., Lancaster R. W., Bernstein J. Disappearing polymorphs revisited. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, vol. 54, no. 24, pp. 6972–6993.

---

**Шабловский Ярослав Олегович** – канд. физ.-мат. наук, доцент энергетического факультета Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого

УДК 666.9.017

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

*С.И. Мосеенков\*, А.В. Заворин, В.Л. Кузнецов*

*Институт катализа СО РАН, Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск,  
просп. Академика Лаврентьева, д. 5*

*\*Адрес для переписки: Мосеенков Сергей Иванович, E-mail: [moseenkov@catalysis.ru](mailto:moseenkov@catalysis.ru)*

Проведено сравнительное исследование прочности цементного камня, модифицированного многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) с различным содержанием поверхностных кислородных групп, которые получали путём окислительных обработок исходных нанотрубок концентрированной азотной кислотой или газофазной обработкой озоном. Для контроля за типом функциональных групп и их концентрацией на поверхности МУНТ использовали рентгеновскую фотоэмиссионную спектроскопию, ИК спектроскопию диффузного отражения и термопрограммируемую десорбцию с масс-спектроскопическим контролем. Функционализация поверхности МУНТ существенно повышает стабильность их водных суспензий, что обеспечивает равномерность их распределения в объеме цементного камня, структура которого контролировалась методом растровой электронной микроскопии. Установлено увеличение предела прочности при изгибе цементного камня на 33 – 44 %, при введении в его состав окисленных МУНТ. Отмечена экологичность использования МУНТ, модифицированных с использованием обработки озоном, в силу отсутствия жидких отходов.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, функционализация, озон, стабильность суспензий, цементный камень, композиты

**THE EFFECT OF ADDITIVES OF FUNCTIONALIZED MULTI-WALLED  
CARBON NANOTUBES ON THE STRUCTURE AND STRENGTH OF CEMENT STONE**

*S.I. Moseenkov\*, A.V. Zavorin, V.L. Kuznetsov*



*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, 630090, Novosibirsk, Lavrentiev Ave. 5*

*\*Corresponding author: Sergei I. Moseenkov E-mail: [moseenkov@catalysis.ru](mailto:moseenkov@catalysis.ru)*

A comparative study was conducted on the strength of cement stone modified with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with different contents of surface oxygen groups, which were obtained by oxidative treatment of the initial nanotubes with concentrated nitric acid or gas-phase treatment with ozone. X-ray photoemission spectroscopy, diffuse reflectance IR spectroscopy, and temperature-programmed desorption with mass spectroscopic analysis were used to control the type of functional groups and their concentration on the surface of MWCNTs. It has been shown that functionalization of the surface of MWCNTs significantly increases the stability of their aqueous suspensions, which ensures uniformity of their distribution in the volume of cement stone, the structure of which was controlled by scanning electron microscopy. An increase in the flexural strength of cement stone by 33–44% was established when oxidized MWCNTs were added to its composition. The environmental friendliness of using MWCNTs modified using ozone treatment was noted due to the absence of liquid waste.

**Keywords:** multi-walled carbon nanotubes, functionalization, ozone, suspension stability, cement stone, composites

## **Введение**

Разработка новых функциональных и конструкционных материалов, обладающих комплексом улучшенных механических, теплофизических или даже вновь приобретаемых свойств (электрических, электрохимических, каталитических, с изменённой биологической активностью и др), является одним из основных направлений развития современных технологий. Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств, углеродные нанотрубки перспективны для создания таких новых материалов. Возможности практического применения нанотрубок крайне обширны: от использования в быту до аэрокосмической отрасли и лекарств [1–3]. Основной областью применения многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) являются функциональные и композиционные материалы на основе полимерных [4], металлических и керамиче-

ских матриц [5]. Разработанные в настоящее время технологии крупномасштабного получения МУНТ [6] позволяют в ближайшие несколько лет снизить стоимость нанотрубок, что открывает им путь к широкому практическому применению. В настоящее время мировое производство МУНТ уже достигло 10 тыс. тонн в год (с ожидаемым уровнем производства к 2028 г. на уровне 40-60 тыс. тонн в год) [7].

Одним из перспективных практических применений МУНТ является модификация бетонов, которую проводят, как правило, добавляя МУНТ в воду затворения цементного камня [8–14]. В ряде работ продемонстрировано увеличение прочности модифицированного цементного камня, а также других эксплуатационных свойств бетонов: устойчивость к проникновению хлоридов, устойчивость к карбонизации, сульфатную стойкость, устойчивость к высоким температурам и морозостойкость [10]. Известно, что использование окисленных МУНТ для модификации цемента позволяет дополнительно улучшить прочностные свойства цементного камня, по сравнению с модификацией не окисленными нанотрубками. Важнейшая причина этого – отсутствие у немодифицированных углеродных нанотрубок химического сродства к другим компонентам композитного материала, в результате чего введение нанотрубок «как есть» в композит не дает ожидаемого эффекта.

Для увеличения химического сродства к компонентам матрицы композита необходимо осуществлять функционализацию нанотрубок - модифицировать их поверхность, создав на ней или локальные активные центры, или сплошное покрытие, обладающее необходимыми свойствами для создания прочных интерфейсов между материалом матрицы и поверхностью УНТ.

Существует несколько методов химической функционализации нанотрубок, которые можно разделить на два класса – жидкофазную и газофазную обработку. Жидкофазная окислительная модификация МУНТ проводится, как правило, с использованием концентрированных азотной, серной кислот, концентрированной перекиси водорода и их вариаций [15–18]. Недостатком этого метода является большое количество жидких отходов, требующих утилизации,

удорожающих процесс и делающих его экологически вредным. Газофазная обработка нанотрубок представляет собой намного более «чистую» технологию, но имеет более низкую производительность за счет меньшей концентрации окислителя. В качестве газофазных окислителей используют озон, пары перекиси водорода, оксид серы (VI) и др. [19–22]. В работах авторы указывают на необходимость более длительной обработки в случае газофазного окисления (до 8 – 12 часов) и отмечают необходимость тестирования получаемых модифицированных МУНТ в конкретном практическом приложении, чтобы определить достаточность проведения функционализации.

Таким образом, целью данной работы являлось определение возможности использования газофазной обработки МУНТ для их функционализации, сравнение функционального состава поверхности окисленных МУНТ, получаемых путем жидкофазного и газофазного окисления, определение влияния способа окисления на стабильность получаемых водных суспензий МУНТ и на изменение прочностных свойств цементного камня, получаемого с использованием таких суспензий.

### **Экспериментальная часть**

В работе использовали МУНТ, полученные с использованием FeCo катализатора на пилотной установке ИК СО РАН [6,23,24]. Следы катализатора удаляли путем кислотной обработки в растворе соляной кислоты (1:1) в течение 2 часов при температуре 108°C. Образец отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили 2 суток на воздухе при 80°C. По данным атомно-адсорбционной спектроскопии (Shimadzu AA-6300, Япония), остаточное содержание металлов (Fe и Co) в МУНТ, обусловленное инкапсулированными в каналах нанотрубок и недоступными для кислотной обработки частицами активного компонента катализатора, составляло 0.6 вес.%. Полученный образец обозначен как **Ini**.

Окисление поверхности МУНТ проводили двумя способами. В первом случае проводили жидкофазное окисление в кипящей азотной кислоте в тече-

ние 2 часов. После окисления образец отмывали дистиллированной водой и сушили 2 суток на воздухе при температуре 80°C. Образец обозначен как **OxNA**. Во втором случае проводили газофазное окисление. Для этого МУНТ помещали в реактор псевдооживленного слоя, через который пропускали смесь воздуха с озоном (180 л/ч) в течение 24 часов. Концентрация озона в смеси составляла 0.11 г/л. Образец был обозначен как **OЗ**.

Структуру МУНТ и их распределение по диаметрам определяли с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEM-2200FS, JEOL, Япония). Определение среднего диаметра МУНТ проводили на основе измерений диаметра 400-500 различных нанотрубок с использованием программного обеспечения ImageJ.

Охарактеризование порошков образцов МУНТ методом ИК спектроскопии диффузного отражения проводили с использованием спектрометра FTIR8400S (Shimadzu, Япония) и приставки диффузного отражения.

Метод термопрограммируемой десорбции (ТПД) использовали для исследования функционального состава поверхности МУНТ. Для этого образец предварительно прогревали при давлении  $5 \cdot 10^{-7}$  мбар и температуре 100°C в течение 1.5 часа. После образец нагревали со скоростью 5°/мин в диапазоне температур 100 °C до 1000 °C при давлении не превышающем  $(1.0 - 6.0) \cdot 10^{-6}$  мбар. Масс-спектрометрический анализатор (SRS RGA300, США) использовали для определения изменения парциального давления H<sub>2</sub>O (m/z=18), CO (m/z=28) и CO<sub>2</sub> (m/z=44) - продуктов разрушения кислородсодержащих поверхностных групп.

Исследование функционального состава поверхности МУНТ методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) проводили с использованием фотоэлектронного спектрометра SPECS (Германия). Рентгеновская трубка с алюминиевым анодом была использована в качестве первичного источника излучения (AlK<sub>α</sub>, 1486.74 эВ, 200 Вт). Калибровку шкалы энергий детектора проводили с использованием золотой (Au4f<sub>7/2</sub>, 84.0 эВ) и медной (Cu2p<sub>3/2</sub>, 932.7 эВ) фольги. Давление в камере анализатора в ходе проведения

исследования не превышало  $5 \cdot 10^{-9}$  мбар. Определение положения и площади пиков проводили путем их аппроксимации комбинацией функций Гаусса и Лоренца или функций Дониаха-Сунджа с вычитанием фона типа Ширли [25,26]. Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения XPS Peak 4.1.

Определение концентрации кислородсодержащих групп на поверхности МУНТ, получаемых в результате окисления, проводили с использованием обратного титрования по Бёму. Навеску МУНТ (~ 200 мг) заливали 40 мл 0.05 М КОН и выдерживали в течение 2 часов. После раствор отфильтровывали и отбирали аликвоту объемом 5 мл, к которой добавляли 5 мл 0.1 М HCl (приготовленной из фиксанала) для фиксации щелочи. Избыток кислоты титровали 0.025 М КОН. Из полученных данных рассчитывали количество КОН пошедшее на нейтрализацию кислых центров на поверхности МУНТ

Определение стабильности водных суспензий МУНТ проводили путем измерения изменения оптической плотности суспензии со временем. Для этого готовили суспензию 10 мг МУНТ в 100 мл дистиллированной воды (22 кГц, 400 Вт, 30 мин, УЗТА-0,4/22-ОМ, Россия). После окончания обработки суспензию отбирали в кварцевую кювету ( $l=10$  мм) и регистрировали оптическую плотность полученной суспензии в течение не менее 30 часов ( $\lambda=750$  нм) с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ (Экрос, Россия).

Полученные суспензии были использованы для определения влияния добавок исходных и окисленных МУНТ на механические свойства цементного камня (свежеприготовленные суспензии использовали в качестве воды затворения при изготовлении цементного камня). Для этого к 150 мл свежеприготовленной суспензии добавляли при постоянном перемешивании 450 г цемента М400 (бездобавочный ЦЕМ 0 32.5 Н ГОСТ 31108-2020, ООО «ПК «Кристалл», Россия). Концентрация всех образцов МУНТ в суспензии составляла 1 мг/мл, что соответствует содержанию МУНТ 0.033 масс.% в цементном камне. После добавления всего цемента полученную смесь дополнительно перемешивали еще 10 мин, после чего раскладывали в формы (20 x 20 x 72 мм). Заполненные



формы обрабатывали на вибростоле (амплитуда колебаний 0.5 мм, частота 100 Гц, 2 мин) и помещали в термостат при температуре 20°C и относительной влажности 95 % на 2 суток. После образцы доставали из формы и выдерживали в термостате еще 5 суток. Предел прочности на изгиб полученных образцов измеряли методом 3-х точечного изгиба, расстояние между опорами составляло 50 мм, скорость сжатия – 0.5 мм/мин. Контроль структуры сломов образцов цементного камня проводили с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ, JSM-6460LV, JEOL, Япония).

### Результаты и их обсуждение

Структура исходных МУНТ была охарактеризована с использованием метода ПЭМ (рис. 1). Полученные изображения показывают, что нанотрубки в образце перепутаны друг с другом. Изображения высокого разрешения демонстрируют наличие параллельных стенок в каждой нанотрубке. На поверхности нанотрубок присутствуют отдельные графеновые фрагменты, формирование которых происходит в процессе синтеза МУНТ за счет побочной реакции пиролиза этилена на поверхности МУНТ [27]. Анализ ПЭМ изображений МУНТ позволил определить, что средний диаметр нанотрубок составляет 9.1 нм, минимальный диаметр МУНТ в образце 3.3, максимальный – 39.5 нм.

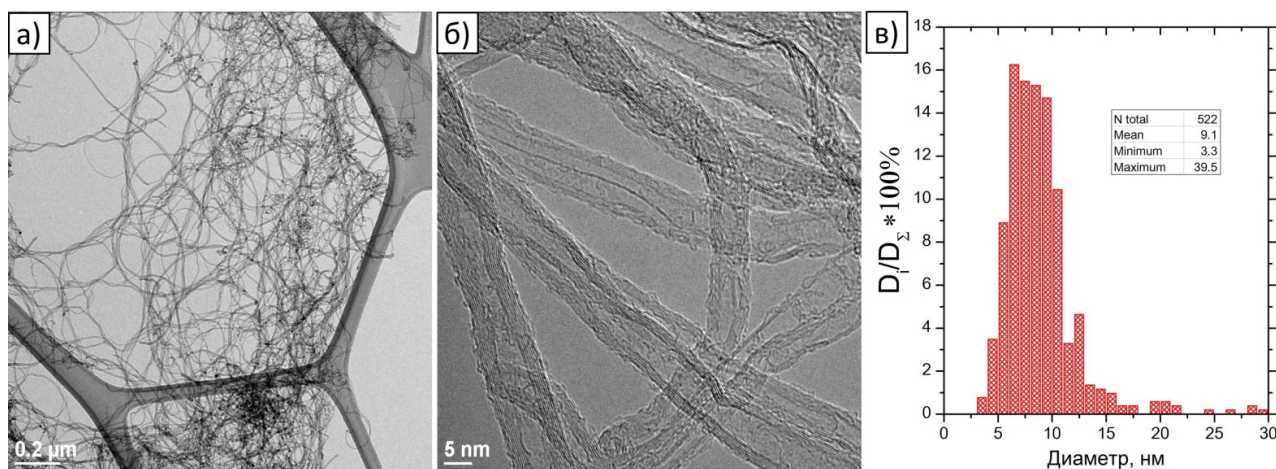


Рис. 1. Характерные электронно-микроскопические изображения низкого (а) и высокого (б) разрешения образца МУНТ. Распределение нанотрубок по диаметру в образце использованных МУНТ (в)

Влияние окислительной обработки на состав функциональных поверхностных групп МУНТ было исследовано методом ИК спектроскопии диффузного отражения (рис. 2). Соотнесение полос в полученных ИК спектрах проводили с использованием литературных данных [28]. Было установлено, что в спектрах всех образцов присутствуют полосы, соответствующие колебаниям C=C и C-C углеродного скелета МУНТ, а также C-H колебаниями. Вместе с тем, в ИК спектрах окисленных образцов присутствуют полосы колебаний, которые соответствуют C-O-C (1095 см<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub>-C(O) (1112 см<sup>-1</sup>), C-O (1306 см<sup>-1</sup>), C=O (1735 см<sup>-1</sup>), -OH (1365 см<sup>-1</sup>) и O-H (3050 – 3500 см<sup>-1</sup>). Полоса 1650 см<sup>-1</sup>, хотя и проявляется во всех трех спектрах (одно из соотношений -C=C- колебания), для окисленных образцов ее интенсивность увеличивается, что связано с сопряжением C=C связи с C=O связью.

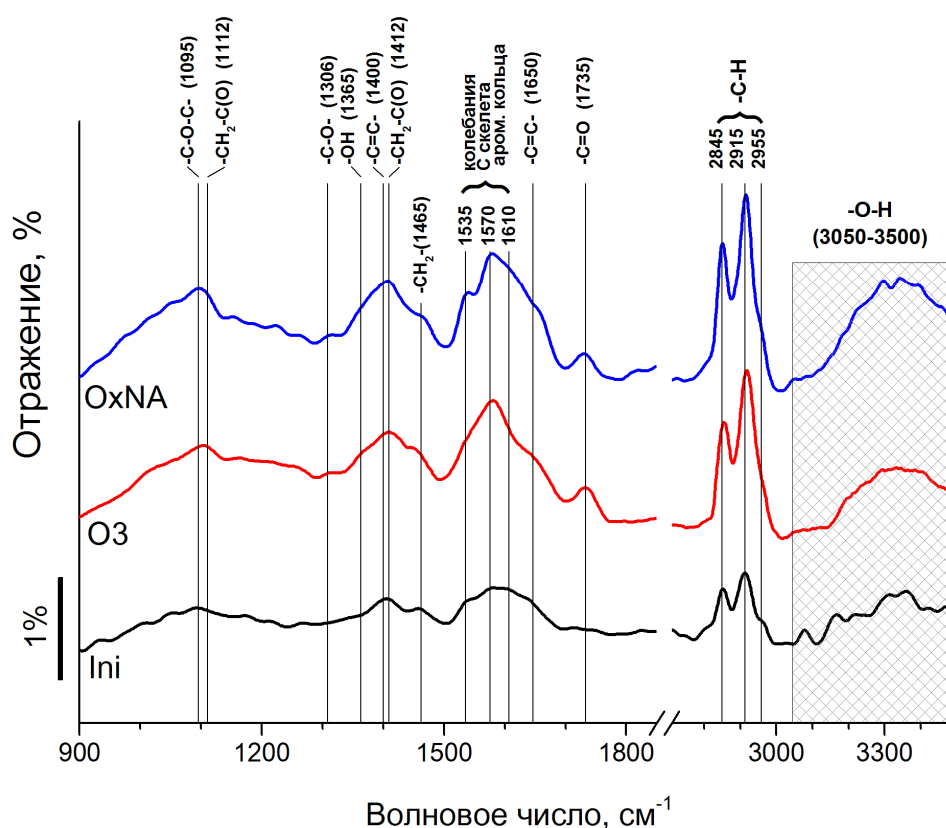


Рис. 2. Спектры ИКДО исходного (Ini) и окисленных (O3 и OxNA) образцов МУНТ

Таким образом, проведенное исследование с использованием ИК спектроскопии диффузного отражения позволило заключить, что как жидкофазная обработка концентрированной азотной кислотой, так и газофазная обработка озоном приводят к формированию кислородсодержащих функциональных групп на поверхности МУНТ. Образующиеся функциональные группы представлены спиртовыми, карбонильными, карбоксильными и эфирными группами. Вместе с тем, данный метод не позволяет определить различия в содержании каждого типа функциональных групп.

Было проведено исследование влияния окислительной обработки на состав функциональных поверхностных групп МУНТ методом ТПД (рис. 3).

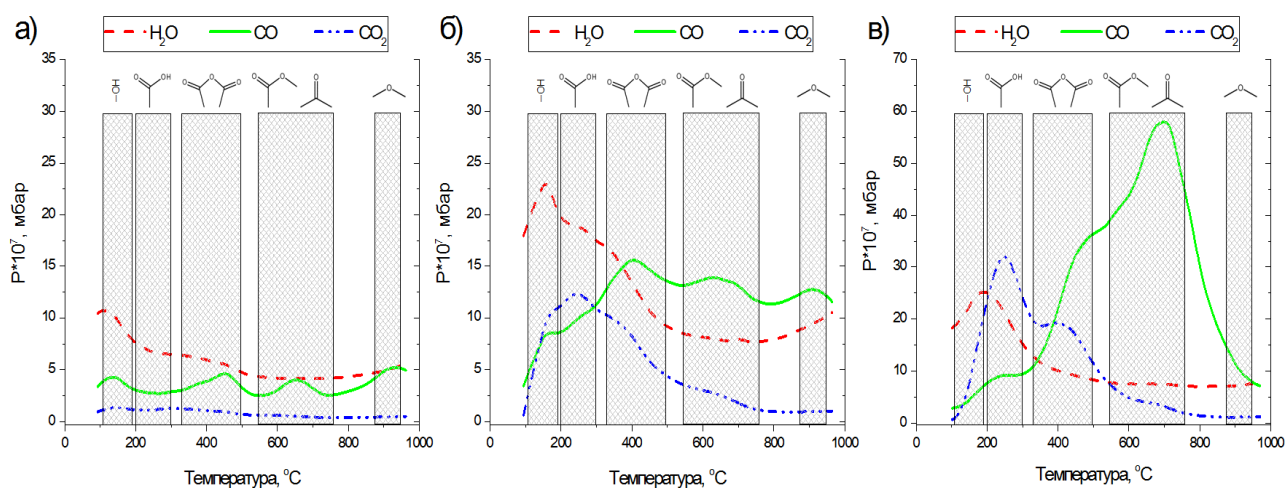


Рис. 3. Температурная зависимость парциального давления продуктов разложения функциональных групп для образцов МУНТ после различных окислительных обработок. (а) – исходные МУНТ, (б) – после газофазного окисления озоном, (в) – после жидкофазного окисления концентрированной азотной кислотой

Анализ продуктов разложения кислородсодержащих функциональных групп в зависимости от температуры образца позволяет установить тип поверхностной группы, а изменение парциального давления – оценить содержание таких групп в исследуемом образце. С использованием данного метода было установлено, что на поверхности исходных МУНТ, не подвергавшихся окислительной обра-

ботке, содержится небольшое количество карбоксильных, ангидридных, эфирных и сложноэфирных поверхностных групп. Это связано с взаимодействием кислорода воздуха с отдельными графеновыми фрагментами на поверхности МУНТ (латеральными отложениями), незамкнутыми связями на концах МУНТ и другими дефектами поверхности МУНТ.

Для МУНТ после окислительной обработки характерно увеличение количества кислородсодержащих функциональных групп, что выражено в увеличении парциального давления продуктов их термического разложения. Так, для образца после газофазной обработки озоном наблюдается равномерное увеличение содержания карбоксильных и ангидридных, сложноэфирных, карбонильных и эфирных поверхностных групп. Максимальное парциальное давление СО в 3.4 раза выше, а СО<sub>2</sub> – в 10 раз выше чем для исходного образца МУНТ. Для образца после жидкофазного окисления характерно значительное увеличение содержания карбоксильных, ангидридных, сложноэфирных и карбонильных групп. Максимальное парциальное давление СО в 13 раз выше, а СО<sub>2</sub> – в 32 раз выше чем для исходного образца МУНТ.

Таким образом, исследование методом ТПД показало, что в исходных МУНТ присутствуют кислородсодержащие функциональные группы, но их содержание мало. Окислительная обработка приводит к формированию карбоксильных и ангидридных, сложноэфирных, карбонильных и эфирных функциональных групп. Установлено, что жидкофазная окислительная обработка концентрированной азотной кислотой приводит к формированию большего количества функциональных групп, чем газофазная обработка озоном.

Было проведено исследование состава функциональных групп на поверхности исходных и окисленных МУНТ методом РФЭС. В исследованных образцах не обнаружено каких-либо дополнительных элементов, кроме углерода и кислорода. Расчет содержания элементов в атомных процентах по линиям С1s и О1s представлен в таблице 1. Также в таблице приведено количественно отношение различных форм кислорода в составе образцов, определение которых представлено на рис. 4 на примере образца МУНТ ОЗ. Определено, что при

жидкофазной окислительной обработке на поверхности МУНТ образуются преимущественно карбоксильные поверхностные группы, а при газофазной – гидроксильные и карбонильные группы. Количество образующихся поверхностных групп при жидкофазной обработке ~1.6 раз больше, чем в случае газофазной обработки.

Таблица 1

Содержание элементов и отдельных форм кислорода в исходном и окисленных образцах МУНТ по данным метода РФЭС\*

Образец	C1s (282 – 287) ат.%	O1s (529 – 537) ат.%	-COOH (531.0) ат.%	-C-OH (531.9 – 532.1) ат.%	>C=O (533.0 – 533.1) ат.%	H <sub>2</sub> O (535.0 – 535.5) ат.%
<b>Ini</b>	99.48	0.52	0.00	0.11	0.22	0.19
<b>O3</b>	97.74	2.26	0.24	0.64	1.29	0.09
<b>OxNA</b>	96.32	3.68	1.98	0.61	1.02	0.07

\* В скобках указано положение линий (в эВ)

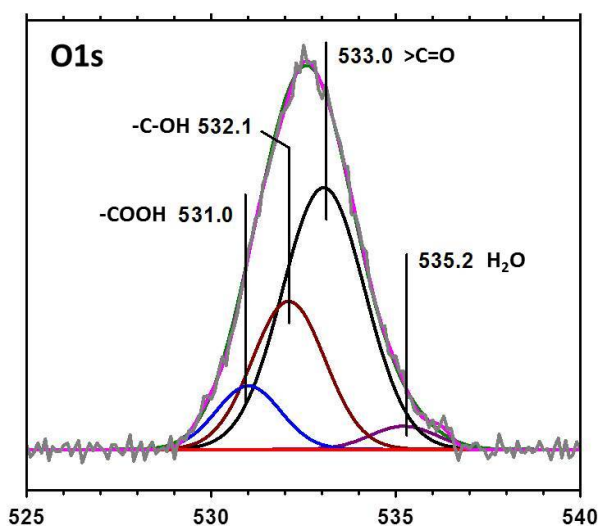


Рис. 4. Разложения линии O1s на компоненты, соответствующие различным типам функциональных поверхностных групп, на примере образца МУНТ O3

Титрование по методу Бема было использовано для определения количества гидроксильных, карбоксильных, ангидридных и лактоновых функциональ-

ных групп на поверхности МУНТ. Для исходных МУНТ (Ini) их содержание составило  $0.1 \text{ гр/нм}^2$ , для окисленных концентрированной азотной кислотой (OxNA) количество групп составило  $2.3 \text{ гр/нм}^2$ , а для окисленных озоном (O3) –  $1.2 \text{ гр/нм}^2$ . Следовательно, в результате жидкофазной обработки концентрированной азотной кислотой образуется  $\sim 1.9$  раз больше кислородсодержащих поверхностных групп, чем в случае газофазной обработки озоном.

Таким образом, проведенные исследования состава функциональных поверхностных групп в исходных и окисленных образцах МУНТ методами ИК спектроскопии диффузного отражения, ТПД, РФЭС и титрования по Бёму показали, что при окислительной обработке на поверхности МУНТ происходит увеличение содержания поверхностных групп. Соотношение между типами формирующихся групп зависит от типа используемого окислителя. Так, гидроксильные, сложноэфирные, ангидридные и карбонильные группы формируются на поверхности МУНТ при окислении озоном, а при окислении азотной кислотой преимущественно формируются карбоксильные, ангидридные, сложноэфирные и карбонильные группы. Используемый метод окисления так же определяет количество образующихся кислородсодержащих групп: при окислении в кипящей концентрированной азотной кислоте в течение 2 часов формируется в  $1.6 - 1.9$  раз больше функциональных групп, чем в случае газофазного окисления озоном в течение 24 часов.

Стабильность разбавленных водных суспензий исходных и окисленных образцов МУНТ была исследована путем определения изменения оптической плотности суспензий со временем (рис.5). Для суспензии с содержанием МУНТ  $0.1 \text{ мг/мл}$  было установлено, что в течение  $1000 - 2000 \text{ сек}$  с момента приготовления суспензии для всех образцов суспензий не наблюдается значительного изменения в оптической плотности. Спустя  $\sim 1000 \text{ сек}$  с момента приготовления в суспензии на основе исходных МУНТ наблюдаются небольшие колебания оптической плотности, что вызвано образованием агломератов МУНТ. После выдержки  $\sim 2000 \text{ сек}$ . наблюдается резкое уменьшение оптической плотности суспензии, что вызвано формированием более крупных вторичных агломератов

нанотрубок, что приводит к уменьшению содержания МУНТ в суспензии и уменьшению ее оптической плотности, так что при выдержке  $10^5$  сек оптическая плотность уменьшается на 34%, в объеме суспензии наблюдается формирование ажурных агломератов из нанотрубок, размером до нескольких мм.

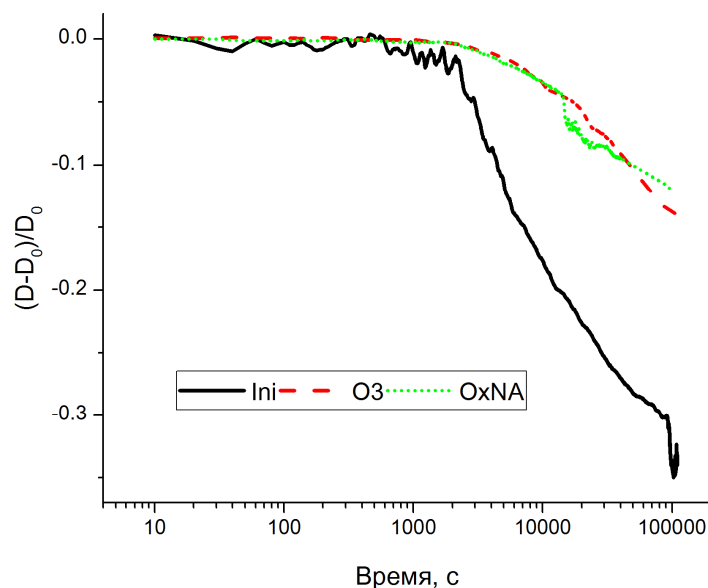


Рис. 5. Временная зависимость оптической плотности водных суспензий исходных (Ini) и окисленных (O₃ и OхNA) МУНТ

В случае окисленных МУНТ O₃ и OхNA наблюдается уменьшение оптической плотности суспензий также после  $\sim 1000$  сек. При этом происходит плавное изменение оптической плотности суспензии, вплоть до времени выдержки  $10^5$  сек. Резкие колебания оптической плотности и видимые вторичные агломераты МУНТ, как в случае суспензии на основе исходных МУНТ, практически отсутствуют, а уменьшение оптической плотности составляет 14 % для озонированных МУНТ и 11 % для МУНТ, окисленных азотной кислотой. Таким образом, окислительная обработка МУНТ увеличивает стабильность водных суспензий МУНТ и предотвращает образование в них крупных вторичных агломератов, даже при времени выдержки суспензий  $10^5$  сек, о чем свидетельствует визуальный контроль суспензий и меньшее изменение оптической плот-



ности суспензий. При этом суспензии на основе МУНТ после газофазного окисления озоном показали лишь не значительное уменьшение стабильности, по сравнению с суспензиями, полученными на основе МУНТ после жидкофазного окисления концентрированной азотной кислотой.

Для определения возможности практического использования суспензий окисленных МУНТ и влияния способа окисления МУНТ было проведено сравнительное исследование изменения механической прочности цементного камня при использовании в качестве воды затворения суспензий МУНТ. Проведенные исследования показали увеличение предела прочности при изгибе полученных образцов при введении в них нанотрубок (табл. 2).

Таблица 2

Предел прочности на изгиб образцов цементного камня, полученных с использованием суспензий исходных и окисленных МУНТ в качестве воды затворения

Образец	Предел прочность при изгибе, МПа	Изменение, %
Без МУНТ	5.4±0.8	-
Ini	5.8±1.1	7
O3	7.2±0.9	33
OxNA	7.8±1.1	44

Было установлено, что использование суспензии исходных не окисленных МУНТ в качестве воды затворения приводит к увеличению предела прочности на изгиб цементного камня с 5.4 до 5.8 МПа. Использование суспензий окисленных МУНТ приводит к значительному росту предела прочности на изгиб – до 7.2 и 7.8 для суспензий на основе МУНТ O3 и OxNA соответственно. Рост предела прочности на изгиб составил 33 и 44 % соответственно. Окисленные МУНТ обеспечивают значительно большее увеличение прочности на изгиб, чем исходные МУНТ (рост 7%) за счет большей стабильности их суспензий, что обеспечивает большую равномерность введения нанотрубок. Кроме то-



го, наличие кислородсодержащих поверхностных групп обеспечивает более высокую работу адгезии нанотрубок на поверхность частиц силикатов и алюмосиликатов в цементе [10].

Для определения причины увеличения прочности цементного камня, модифицированного МУНТ, было проведено исследование сломов образцов с использованием метода РЭМ (рис. 6).

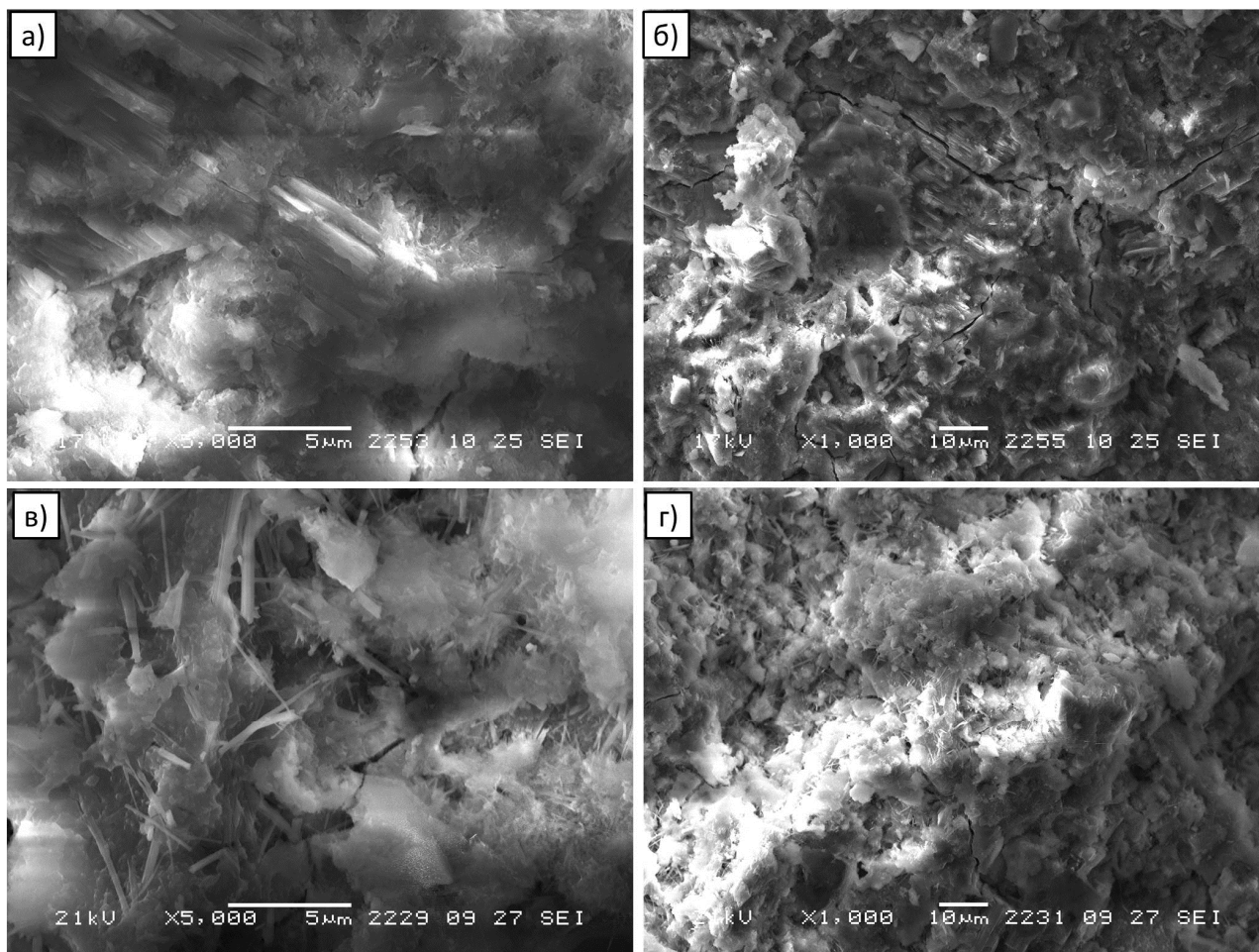


Рис. 6. Характерные РЭМ изображения сломов исходного (а, б) и модифицированного МУНТ ОЗ (в, г) цементного камня

Исследование структуры сломов исходного цементного камня и модифицированного МУНТ ОЗ показало (рис. 6), что введение нанотрубок в его состав приводит к изменению структуры цементного камня. Так, на сломках образца, модифицированного МУНТ, отсутствуют крупные включения размером 5 – 10

мкм. На поверхности слома присутствует большое число нанотрубок, которые связывают между собой составляющие цемента и обеспечивают его трехмерное армирование. Кроме того, на поверхности сломов присутствуют протяженные образования с поперечником 100 – 300 нм, которые представляют собой кристаллы, выросшие на поверхности МУНТ, т.е. нанотрубки в данном случае выполняют функцию центров кристаллизации. Таким образом, увеличение прочности на изгиб для цементного камня, модифицированного МУНТ, происходит как за счет армирования цементного камня нанотрубками, так и за счет увеличения числа центров роста кристаллов, что приводит к формированию мелкокристаллической структуры цементного камня [10,14].

### **Заключение**

Проведенные исследования позволяют заключить, что путем газофазной обработки МУНТ озоном возможно получать на их поверхности кислородсодержащие функциональные группы. Установлено, что при окислении озоном на поверхности МУНТ формируются гидроксильные, сложноэфирные, ангидридные и карбонильные группы, а при окислении азотной кислотой преимущественно формируются карбоксильные, ангидридные, сложноэфирные и карбонильные группы. При окислении МУНТ в кипящей концентрированной азотной кислоте в течение 2 часов на их поверхности формируется в 1.6 – 1.9 раз больше функциональных групп, чем в случае газофазного окисления озоном в течение 24 часов. Исследование стабильности водных суспензий МУНТ показало, что наличие функциональных кислородсодержащих групп на поверхности нанотрубок способствует увеличению стабильности их водных суспензий. При этом суспензии на основе МУНТ окисленных как озоном, так и концентрированной азотной кислотой, показали сходные зависимости изменения оптической плотности со временем и отсутствие крупных вторичных агломератов даже при выдержке суспензий  $10^5$  сек, в отличие от суспензии исходных МУНТ. Проведенное исследование использования суспензий МУНТ в качестве воды затворения цемента на его предел прочности при изгибе показал, что прочность

цементного камня увеличивается на 7 % при введении исходных МУНТ и на 33-44% - при введении окисленных МУНТ. МУНТ в цементе выступают в качестве центров кристаллообразования и выполняют структурирующую роль.

Таким образом, было установлено, что газофазная обработка МУНТ озоном может быть использована для создания на их поверхности функциональных кислородсодержащих групп и получения окисленных МУНТ в больших количествах для крупномасштабных практических применений. Данная обработка обеспечивает несколько меньшее содержание кислородсодержащих групп на поверхности нанотрубок, однако не требует утилизации большого количества жидких стоков, является легко масштабируемой с использованием реакторов псевдооживленного слоя и будет способствовать наименьшему удорожанию МУНТ при окислении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-20103 от 12.04.2024) и Правительства Новосибирской области (грант № р-95 от 22.03.2024). Авторы выражают благодарность Ищенко А. В. за ПЭМ исследование МУНТ, Стадниченко А. И. за РФЭС исследование МУНТ, Серковой А. Н. за РЭМ исследование цементного камня.*

### **Список литературы**

1. Peng H., Li Q., Chen T. Industrial Applications of Carbon Nanotubes. Elsevier, 2017. 492 с.
2. Zhang Q. Carbon Nanotubes and Their Applications. Jenny Stanford Publishing, 2012. 400 с.
3. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications / De Volder M.F.L. [и др.] // Science. 2013. Т.339, С.535–539
4. Loos M. Carbon Nanotube Reinforced Composites. Elsevier, 2015. 289 с.

5. Soni S.K., Thomas B., Kar V.R. A Comprehensive Review on CNTs and CNT-Reinforced Composites: Syntheses, Characteristics and Applications // Mater. Today Commun. 2020. Т. 25. С. 101546.
6. Многослойные углеродные нанотрубки [Электронный ресурс] [https://catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION\\_ID=1513](https://catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1513) (дата обращения 8.10.2024).
7. Global Carbon Nanotube Market: Key Research Findings 2023 [Электронный ресурс] [https://www.yanoresearch.com/en/press-release/show/press\\_id/3446](https://www.yanoresearch.com/en/press-release/show/press_id/3446) (дата обращения 8.10.2024).
8. Mechanical properties and reinforcing mechanisms of cementitious composites with different types of multiwalled carbon nanotubes / Cui X. [и др.] // Compos Part Appl Sci Manuf 2017. Т.103. С.131–147.
9. Siddique R., Mehta A. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars // Constr Build Mater. 2014. Т.50. С.116–129
10. Influence of carbon nanotube on properties of concrete: A review / Zhang P. [и др.] // Constr Build Mater. 2023. Т.369. С.130388
11. Investigating the influence of multi-walled carbon nanotubes on the mechanical and damping properties of ultra-high performance concrete / Zhang W. [и др.] // Sci Eng Compos Mater. 2020. Т.27. С.433–444.
12. Модификация цементных композитов углеродными нанотрубками/ Хузин А. Ф. [и др.] // Вестник Казанского Технологического Университета. 2013. Т.16. С.115–118.
13. On the properties of nano-modified cement stones / Vakhitova R.I. [и др.] // Nanotechnologies Constr Sci Internet-J. 2019. Т.11. С.565–576.
14. Liew K.M., Kai M.F., Zhang L.W. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview // Compos. Part Appl. Sci. Manuf. 2016. Т.91. С.301–323.
15. Особенности окисления многостенных углеродных нанотрубок / Савилов СВ [и др.] // Журнал Физической Химии. 2015. Т.89. С.1723–1730.

16. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology / Mazov I. [и др.] // *Appl Surf Sci* 2012. Т.258. С.6272–6280.
17. Oxidation of Carbon Nanotubes for Improving the Mechanical and Electrical Properties of Oil-Well Cement-Based Composites / Lavagna L. [и др.] // *ACS Appl Nano Mater.* 2022. Т.5. С.6671–6678.
18. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes / Datsyuk V. [и др.] // *Carbon* 2008. Т.46. С.833–840.
19. Синтез и функционализация углеродных нанотрубок для электродов суперконденсаторов / Щегольков А.В. [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология».* 2020. Т.63. С.74-81.
20. Беляков А.В. Углеродные нанотрубки для синтеза керамоматричного композита (очистка, диспергация, модификация поверхности) (обзор) // *Новые огнеупоры.* 2019. Т.2. С.30-39.
21. Surface functionalization of multi-walled carbon nanotubes by ozone and the enhancement of their environmental applications / Elsehly EM [и др.] // *Nano Express.* 2020. Т.1. С.020023.
22. A green and economical vapor-assisted ozone treatment process for surface functionalization of carbon nanotubes / Luo J. [и др.] // *Green Chem.* 2017. Т.19. С.1052–1062.
23. Influence of catalysts' activation on their activity and selectivity in carbon nanotubes synthesis / Usoltseva A. [и др.] // *Phys Status Solidi B.* 2007. Т.244. С.3920–3924.
24. In situ and ex situ time resolved study of multi-component Fe<sub>2</sub>Co oxide catalyst activation during MWNT synthesis / Kuznetsov V.L. [и др.] // *Phys Status Solidi B.* 2012. Т.249. С.2390–2394.
25. Doniach S., Sunjic M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals // *J Phys C Solid State Phys* 1970. Т.3. С.285.
26. Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // *Phys Rev B.* 1972. Т.5. С.4709–4714.

27. Side reaction in catalytic CVD growth of carbon nanotubes: Surface pyrolysis of a hydrocarbon precursor with the formation of lateral carbon deposits / Krasnikov D.V. [и др.] // *Carbon*. 2018. Т.139. Р. 105–117

28. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. Учебное Пособие / А.В. Васильев [и др.]. СПб.: СПбГЛТ., 2007. 54 с.

### **References**

1. Industrial Applications of Carbon Nanotubes; Peng, H., Li, Q., Chen, T., Eds.; Elsevier, 2017.

2. Carbon Nanotubes and Their Applications; Zhang, Q., Ed.; Jenny Stanford Publishing: New York, 2012. doi: 10.1201/b11989.

3. De Volder, M. F. L.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* 2013, vol. 339, pp. 535–539. doi: 10.1126/science.1222453.

4. Loos, M. Carbon Nanotube Reinforced Composites; CNR Polymer Science and Technology; Elsevier, 2015. doi: 10.1016/C2012-0-06123-6.

5. Soni, S. K.; Thomas, B.; Kar, V. R. A Comprehensive Review on CNTs and CNT-Reinforced Composites: Syntheses, Characteristics and Applications. *Mater. Today Commun.* 2020, vol. 25, pp. 101546. doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101546.

6. Mnogoslojnye uglerodnye nanotrubki [Multi-walled carbon nanotubes]. Available at: [https://catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION\\_ID=1513](https://catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1513) (accessed 8 October 2024).

7. Global Carbon Nanotube Market: Key Research Findings 2023. Available at: [https://www.yanoresearch.com/en/press-release/show/press\\_id/3446](https://www.yanoresearch.com/en/press-release/show/press_id/3446) (accessed 8 October 2024).

8. Cui, X.; Han, B.; Zheng, Q.; Yu, X.; Dong, S.; Zhang, L.; Ou, J. Mechanical Properties and Reinforcing Mechanisms of Cementitious Composites with Different Types of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 2017, vol. 103, pp. 131–147. doi: 10.1016/j.compositesa.2017.10.001.

9. Siddique, R.; Mehta, A. Effect of Carbon Nanotubes on Properties of Cement Mortars. *Constr. Build. Mater.* 2014, vol. 50, pp. 116–129. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.09.019.
10. Zhang, P.; Su, J.; Guo, J.; Hu, S. Influence of Carbon Nanotube on Properties of Concrete: A Review. *Constr. Build. Mater.* 2023, vol. 369, pp. 130388. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130388.
11. Zhang, W.; Zeng, W.; Zhang, Y.; Yang, F.; Wu, P.; Xu, G.; Gao, Y. Investigating the Influence of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Mechanical and Damping Properties of Ultra-High Performance Concrete. *Sci. Eng. Compos. Mater.* 2020, vol. 27, pp. 433–444. doi: 10.1515/secm-2020-0046.
12. Khuzin A.F.; Gabidullin M. G.; Rakhimov R.Z.; Stoyanov O. V.; Gabidullina A. N. Modification of Cement Composites with Carbon Nanotubes. *Vestnik Kazanskogo Tehnologicheskogo Universiteta* 2013, vol. 16, pp. 115–118 (in Russian).
13. Vakhitova, R. I.; Saracheva, D. A.; Mazankina, D. V.; Kiyamov, I. K.; Sabitov, L. S. On the Properties of Nano-Modified Cement Stones. *Nanotechnologies Constr. Sci. Internet-J.* 2019, vol. 11, pp. 565–576. doi: 10.15828/2075-8545-2019-11-5-565-576.
14. Liew, K. M.; Kai, M. F.; Zhang, L. W. Carbon Nanotube Reinforced Cementitious Composites: An Overview. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 2016, vol. 91, pp. 301–323. doi: 10.1016/j.compositesa.2016.10.020.
15. Savilov, S.V., Ivanov, A.S., Chernyak, S.A. Kirikova M. N., Ni J., Lunin V. V. Features of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Russ. J. Phys. Chem.* 2015, vol. 89, pp. 1989–1996. doi: 10.1134/S0036024415110175.
16. Mazov, I.; Kuznetsov, V. L.; Simonova, I. A.; Stadnichenko, A. I.; Ishchenko, A. V.; Romanenko, A. I.; Tkachev, E. N.; Anikeeva, O. B. Oxidation Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters and Morphology. *Appl. Surf. Sci.* 2012, vol. 258, pp. 6272–6280. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.03.021.
17. Lavagna, L.; Bartoli, M.; Suarez-Riera, D.; Cagliero, D.; Musso, S.; Pavese, M. Oxidation of Carbon Nanotubes for Improving the Mechanical and Electri-

cal Properties of Oil-Well Cement-Based Composites. ACS Appl. Nano Mater. 2022, vol. 5, pp. 6671–6678. doi: 10.1021/acsanm.2c00706.

18. Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C. Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes. Carbon 2008, vol. 46, pp. 833–840. doi: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.

19. Shchegolkov, A. V.; Burakova, E. A.; Dyachkova, T. P.; Orlova, N. V.; Komarov, F. F.; Lipkin, M. S. Synthesis and functionalization of carbon nanotubes for supercapacitor electrodes. Izv. VYSSHIKH UCHEBNYKH Zaved. KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHNLOGIYA 2020, vol. 63, pp. 74–81. doi: 10.6060/ivkkt.20206307.6239 (in Russian).

20. Belyakov, A. V. Carbon Nanotubes for the Synthesis of Ceramicmatrix Composite (Cleaning, Dispersion, Surface Modification) (Review). NOVYE OGNEUPORY NEW Refract. 2019, vol. 2, pp. 30–39. doi: 10.17073/1683-4518-2019-2-30-39.

21. Elsehly, E. M.; Chechenin, N. G.; Makunin, A. V.; Shemukhin, A. A.; Motaweh, H. A. Surface Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Ozone and the Enhancement of Their Environmental Applications. Nano Express 2020, vol. 1, pp. 020023. doi: 10.1088/2632-959X/abaafd.

22. Luo, J.; Liu, Y.; Wei, H.; Wang, B.; Wu, K.-H.; Zhang, B.; Su, D. S. A Green and Economical Vapor-Assisted Ozone Treatment Process for Surface Functionalization of Carbon Nanotubes. Green Chem. 2017, vol. 19, pp. 1052–1062. doi: 10.1039/C6GC02806C.

23. Usoltseva, A.; Kuznetsov, V.; Rudina, N.; Moroz, E.; Haluska, M.; Roth, S. Influence of Catalysts' Activation on Their Activity and Selectivity in Carbon Nanotubes Synthesis. Phys. Status Solidi B 2007, vol. 244, pp. 3920–3924. doi: 10.1002/pssb.200776143.

24. Kuznetsov, V. L.; Krasnikov, D. V.; Schmakov, A. N.; Elumeeva, K. V. In Situ and Ex Situ Time Resolved Study of Multi-Component Fe<sub>2</sub>Co Oxide Catalyst Activation during MWNT Synthesis. Phys. Status Solidi B 2012, vol. 249, pp. 2390–2394. doi: 10.1002/pssb.201200120.



25. Doniach, S.; Sunjic, M. Many-Electron Singularity in X-Ray Photoemission and X-Ray Line Spectra from Metals. *J. Phys. C Solid State Phys.* 1970, vol. 3, pp. 285. doi: 10.1088/0022-3719/3/2/010.
26. Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* 1972, vol. 5, pp. 4709–4714. doi: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
27. Krasnikov, D. V.; Kuznetsov, V. L.; Romanenko, A. I.; Shmakov, A. N. Side Reaction in Catalytic CVD Growth of Carbon Nanotubes: Surface Pyrolysis of a Hydrocarbon Precursor with the Formation of Lateral Carbon Deposits. *Carbon* 2018, vol. 139, pp. 105–117. doi: 10.1016/j.carbon.2018.06.033.
28. A.V. Vasiliev; E.V. Grinenko; A.O. Shchukin; T.G. Fedulina. *Infrared Spectroscopy of Organic and Natural Compounds. Uchebnoe Posobie 2007, SPb.: SPbGLT, 54 p.*

---

**Мосеенков Сергей Иванович** – канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института катализа СО РАН

**Заворин Алексей Валерьевич** – канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа СО РАН

**Кузнецов Владимир Львович** – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Института катализа СО РАН

## **ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ**

**УДК: 661.183.1: 543.05: 547.56:691.175.746**

### **СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К НОНИЛФЕНОЛУ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМ**

*А.С. Губин, П.Т. Суханов\*, А.А. Кушнир, П.А. Шаповалов*

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
Российская Федерация, 394030, г. Воронеж, пр. Революции, 19*

*\*Адрес для переписки: Суханов Павел Тихонович, e-mail: [pavel.suhanov@mail.ru](mailto:pavel.suhanov@mail.ru)*

Гидротермальным способом синтезированы магнитные сорбенты на основе наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и фуллерена C<sub>60</sub>. Перед синтезом проведена активация фуллерена C<sub>60</sub> с применением ультразвука, концентрированных растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а также ультрафиолетового излучения в присутствии разбавленных растворов пероксида водорода. Наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> получали из Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> при нагревании в автоклаве в присутствии сахарозы. Полученные магнитные сорбенты характеризуются суперпарамагнитными свойствами, намагниченность насыщения – 47-50 А·м<sup>2</sup>/кг. Размер частиц сорбентов – 30-50 нм. Сорбенты применены для извлечения из водных растворов гидрофобных фенолов и их производных – 4-нонилфенола (НЛФ), нонилфеноламоноэтоксилата (НЛФМЭ) и нонилфеноладиэтоксилата (НЛФДЭ). Установлено, что степени извлечения и коэффициенты распределения изученных сорбатов увеличиваются по мере возрастания гидрофильности синтезированных сорбентов. Предварительная активация фуллереном в дальнейшем определяет сорбционные свойства композита. Использование в качестве источника активации УФ-излучения не влияет на свойства получаемых сорбентов, однако совместное воздействие УФ-излучения и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> увеличивает число кислородсодержащих групп на поверхности, поэтому на таком сорбенте достигаются максимальные степени извлечения НЛФ и его производных. Максимальные степени извлечения

составили 65, 76 и 78 % соответственно при сорбции НЛФ, НЛФМЭ, НЛФДЭ. Предельная сорбция на наиболее эффективном сорбенте составляет: НЛФ – 0.29 ммоль/г (65.1 мг/г), НЛФМЭ – 0.49 ммоль/г (129.3 мг/г), НЛФДЭ – 0.51 ммоль/г (153.9 мг/г). Время установления сорбционного равновесия при применении всех образцов сорбентов 20 мин. Десорбция НЛФ и его производных ацетонитрилом протекает за 5 мин.

**Ключевые слова:** нонилфенол, нонилфенолэтоксилаты, сорбция, магнитный сорбент, фуллерен C<sub>60</sub>.

## **SYNTHESIS OF MAGNETIC SORBENTS BASED ON FULLERENE C<sub>60</sub> AND THE STUDY OF THEIR SORPTION PROPERTIES IN RELATION TO ON NONYLPHENOL AND ITS DERIVATIVES**

*A.S. Gubin, P.T. Sukhanov\*, A.A. Kushnir, P.A. Shapovalov*

*Voronezh State University of Engineering Technologies,  
19 Revolyutsii Ave., Voronezh, 394030, Russian Federation*

*\*Correspondence address: Pavel Tikhonovich Sukhanov, e-mail: pavel.suhanov@mail.ru*

Magnetic sorbents based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and fullerene C<sub>60</sub> nanoparticles have been synthesized by hydrothermal method. Before synthesis, fullerene C<sub>60</sub> was activated using ultrasound, concentrated solutions of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as well as ultraviolet radiation in the presence of dilute solutions of hydrogen peroxide. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were obtained from Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> when heated in an autoclave in the presence of sucrose. The obtained magnetic sorbents are characterized by superparamagnetic properties, saturation magnetization is 47-50 A•m<sup>2</sup>/kg. The particle size of sorbents is 30-50 nm. Sorbents are used to extract hydrophobic phenols and their derivatives – 4-nonylphenol (NLP), nonylphenolmonoethoxylate (NLFME) and nonylphenoladiethoxylate (NLFDE) from aqueous solutions. It was found that the degrees of extraction and distribution coefficients of the studied sorbates increase with increasing hydrophilicity of the synthesized sorbents. Pre-activation with fullerene further determines the sorption properties of the composite. The use of UV radiation as a source of activation does not affect the properties of the sorbents obtained, however, the combined effect of UV radiation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> increases the number of oxygen-containing groups on the surface, therefore, the maximum degree of extraction of NLF and its derivatives is achieved on such a sorbent. The maximum recovery rates were 65, 76 and 78%, respectively, during the sorption of NLF, NLFME, and NLFDE. The maximum sorption on the most effective sorbent is: NLF – 0.29 mmol/g (65.1 mg/g), NLFME – 0.49 mmol/g (129.3 mg/g), NLFDE – 0.51 mmol/g (153.9 mg/g).

The time to establish sorption equilibrium when using all sorbent samples is 20 minutes. Desorption of NLP and its derivatives with acetonitrile takes 5 minutes.

**Keywords:** nonylphenol, nonylphenoethoxylates, sorption, magnetic sorbent, fullerene C<sub>60</sub>.

## **Введение**

Фуллерен (ФЛ) C<sub>60</sub> практически не применяется как самостоятельный сорбент, его удельная площадь поверхности невелика, зависит от способа получения [1] и изменяется в пределах – от 1.1 до 176 м<sup>2</sup>/г. При этом на поверхности отсутствуют какие-либо активные функциональные группы. Чаще ФЛ используются для извлечения из воды гидрофобных органических растворителей: бензола, этилбензола, толуола, ксилола и его изомеров [2]. В работе [3] изучена сорбция алканов, алкадиенов, алкенолов, эфиров жирных кислот, эфиров фталевой кислоты, замещенных 1,3-диоксанов, хлорорганических соединений. Установлена высокая эффективность фуллереновых сорбентов для извлечения гидрофобных веществ на уровне микроконцентраций (не более 6 мкг/дм<sup>3</sup>) по сравнению с техническим углеродом и активными углями.

Немодифицированные ФЛ малоэффективны в качестве сорбентов для извлечения веществ с гидрофильными свойствами. Предложена проточно-инжекционная система для изучения сорбции органических и органометаллических компонентов с применением в качестве сорбента ФЛ. При сорбции гидрофильного фенола и гидрофобного 2-трет-бутилфенола степени извлечения составляют 10.2 и 54.2% соответственно [4].

Помимо ФЛ для сорбции могут применяться другие аллотропные модификации углерода – графены и углеродные нанотрубки. Магнитный сорбент на основе оксида графена успешно применен для сорбции гидрофобных фенолов [5]. Для 4-нонилфенола и бисфенола А достигнуты предельные сорбции ( $a^{\max}$ ) 71.1 и 48.7 мг/г соответственно. Получен магнитный сорбент на основе углеродных нанотрубок [6]. Синтез проводят в две стадии: сначала нанотрубки модифицируют окислением азотной кислотой, а затем смешивают с наночастицами (НЧ) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, добавляют деионизированную воду и перемешивают.

Перспективным способом получения магнитных наночастиц (НЧ) является гидротермальный синтез, при котором в качестве исходного реагента используют соли железа [7-9], которые под воздействием повышенных температур переходят в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При термической стабильности гидрофобного соединения такой синтез проводят в присутствии магнитных НЧ. Полученные оксиды покрываются оболочкой из углеродных материалов или других гидрофобных соединений.

Частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  могут быть модифицированы фуллеренами и фуллеритами. Предложен способ термического синтеза магнитного композита на основе частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и фуллерита  $\text{C}_{60}$  [10, 11]. В различных исследованиях для покрытия ядра НЧ ФЛ необходимо применять активацию, то есть провести химические процессы, приводящие к образованию на поверхности кислородсодержащих групп. Для этих целей применяют растворы сильных кислот или  $\text{H}_2\text{O}_2$  [12, 13], затем проводят гидротермальный синтез. Получен сорбент с размером частиц менее 10 нм, намагниченности насыщения  $66.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$  [11]. Магнитный сорбент, модифицированный ФЛ, применяют для извлечения нестероидного противовоспалительного соединения. При синтезе частиц  $\text{TiO}_2$ , покрытых ФЛ  $\text{C}_{70}$ , нагревание проводили в автоклаве [13]. Ядро частицы получают термическим разложением  $\text{TiSO}_4$ .

Предложен способ получения нанокompозита на основе ФЛ  $\text{C}_{60}$ , магнитных частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  [14]. Первоначально синтезируют  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  гидротермальным способом, далее полученные НЧ магнетита покрывают в растворе толуола. Для этого смешивают водную дисперсию частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{AgNO}_3$  с толуолом и перемешивают 30 мин, затем полученную смесь переносят в автоклав, герметично закрывают и выдерживали 20 ч при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Затем автоклав охлаждают до комнатной температуры, полученный осадок отделяют магнитом, несколько раз промывают деионизированной водой и сушат при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Объекты нашего исследования – 4-нонилфенол и его производные используются при производстве неионогенных поверхностно-активных веществ (полиэтоксилатов) [15], которые при очистке сточных вод превращаются в ксено-

эстрогены [16]. Эмиссия в водные объекты происходит за счет применения ПАВ в быту, строительстве, промышленности, косметических средствах, красках [17]. Кроме это, они могут попадать в пищевую цепь за счет внесения в почву в качестве удобрений осадков сточных вод (полутвердый остаточный материал, образующийся в результате осаждения взвешенных твердых частиц в процессе очистки сточных вод [18]. 4-Нонилфенол и его производные образуются из соответствующих этоксилатов в сложном процессе биоразложения на очистных сооружениях [19].

Цель работы – оценка возможности применения сорбентов с незначительной удельной площадью поверхности и малым количеством функциональных групп для сорбции гидрофобных соединений. Для этого проведен синтез сорбента на основе ФЛ  $C_{60}$  и магнитных НЧ  $Fe_3O_4$  и оценка его эффективности для извлечения 4-нонилфенола (**НЛФ**), nonилфеноламоноэтоксилата (**НЛФМЭ**) и nonилфеноладиэтоксилата (**НЛФДЭ**) из водных растворов.

### **Экспериментальная часть**

Приборы и реактивы. Нитрат железа ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) для синтеза  $Fe_3O_4$  содержал 98% основного вещества. Сахароза, толуол,  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$ , применялись квалификации ч.д.а (Вектон, РФ). ФЛ  $C_{60}$  ЗАО «ИЛИП» и SESResearch, США содержали не менее 99.0% и 99.9% основного вещества соответственно. Для варьирования необходимого значения pH при сорбции и десорбции фенолов применялись хлороводородная кислота (ГОСТ 14261-77, Камская химическая компания, РФ) и гидроксид натрия ч.д.а (99% основного вещества, Ленреактив, РФ).

Ультразвуковое воздействие на реакционную смесь проводили в ванне «Branson B1510». Перемешивание при синтезе НЧ  $Fe_3O_4$  проводили с применением мешалки ES8300 (Экросхим, РФ). ИК-спектры синтезированных сорбентов, исследование их удельной площади поверхности, размера частиц и магнитных свойств  $Fe_3O_4$  проводили аналогично работе [20].

Оптические плотности растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Дифференциальный термический анализ сорбента проводили на приборе для синхронного термического анализа STA 449 Jupiter (NETZSCH, Германия). Для этого навеску сорбента массой 1.0 г помещали в алюминиевый тигель, измерительную камеру заполняли азотом, проводили нагревание образца от 20 до 100 °С со скоростью 2.5 °С/мин.

Синтез магнитного сорбента проводили в автоклаве AMAR (AMARE equipments PVT Ltd., максимальное давление – 15 МПа, максимальная температура – 450°С). В качестве источников ультрафиолетового света (**УФ**) применяли УФ лампы с фильтром 254 нм ООО ТД «ЛИТ». Воздействие УФ выполняли в колбе из кварцевого стекла при перемешивании, устанавливая с четырех сторон колбы УФ лампы. Интенсивность излучения внутри колбы ( $I$ , мВт·м<sup>-2</sup>) измеряли радиометром УФ-излучения ТКА-ПКМ (12/С) ООО НТП «ТКА» (Санкт-Петербург, Россия). Для синтеза магнитных НЧ ФЛ C<sub>60</sub> (табл. 1) предварительно активировали в 0.5 % растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и концентрированных растворах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (70%), HNO<sub>3</sub> (74%) при воздействии УФ и ультразвука (**УЗ**).

Активация фуллерена C<sub>60</sub> с применением концентрированных растворов кислот. В колбу помещали 1 г порошка ФЛ C<sub>60</sub>, добавляли 70 % р-р H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 74 % р-р HNO<sub>3</sub> в бидистиллированной воде, нагревали 15 мин (45°С, 500 об/мин). После отделения жидкой фазы порошок промывали бидистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали.

Активация фуллерена C<sub>60</sub> с применением пероксида водорода. В колбу помещали 1 г порошка ФЛ C<sub>60</sub>, добавляли 30 % р-р H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в бидистиллированной воде, перемешивали 15 мин (15°С, 500 об/мин), трехкратно промывали бидистиллированной водой и высушивали.

Активация фуллерена C<sub>60</sub> ультразвуком. В ультразвуковую ванну помещали 1 г порошка ФЛ C<sub>60</sub>. При частоте УЗ 22 кГц и мощности 100 Вт·см<sup>-2</sup> выдерживали 15 мин, трехкратно промывали бидистиллированной водой и высушивали.

Активация фуллера C<sub>60</sub> с применением ультрафиолетового излучения и пероксида водорода. В прозрачную колбу из кварцевого стекла помещали 1 г порошка ФЛ C<sub>60</sub> и добавляли 100 см<sup>3</sup> 0.5 % раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. На полученную смесь 2 ч воздействовали УФ при слабом перемешивании, обеспечивающем состояние частиц ФЛ в виде взвеси, затем трехкратно промывали бидистиллированной водой и высушивали.

Синтез наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В автоклав помещали 4.2 г Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 1.5 г сахарозы и 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Нагревали полученную смесь 4 ч при ≈370°C и давлении ≈14 МПа. Получали взвесь частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в воде. Автоклав охлаждали до 150 °С.

Синтез сорбента на основе наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, покрытых фуллереном C<sub>60</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>60</sub>) гидротермальным способом. К частицам Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> добавляли 1 г порошка ФЛ C<sub>60</sub>, активированного с применением HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, воздействовали УФ или УЗ, или их сочетанием. Выдерживали в автоклаве 24 ч при 150 °С при постоянном перемешивании. Частицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>60</sub> извлекали магнитом, промывали ацетоном, 0.1 М раствором HCl и бидистиллированной водой (до нейтральной реакции) и консервировали. Отдельно в аналогичных условиях синтезировали Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> из Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в присутствии сахарозы при отсутствии ФЛ C<sub>60</sub> в реакционной смеси.

Синтез сорбента Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>60</sub> перемешиванием раствора фуллера C<sub>60</sub> в толуоле в присутствии Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 0.15 г ФЛ C<sub>60</sub> растворяли в 100 см<sup>3</sup> толуола до получения, однородного окрашенного в фиолетовый цвет раствора. На полученный раствор 10 мин воздействовали УЗ. Далее смесь помещали в колбу, добавляли 0.5 г НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученные из Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Перемешивали 24 ч при 2500 об/мин, затем извлекали Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>60</sub> магнитом. Сорбент промывали ацетоном и 0.1 М раствором HCl.

Полученные различными способами частицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>60</sub> погружали на несколько часов в разбавленный 0.1 М раствор HCl для удаления не полностью покрытых частиц. Затем сорбенты промывали бидистиллированной водой до нейтральной реакции и консервировали.



Проведение сорбции и десорбции. Полученные сорбенты массой ( $m$ ) 0,05 г помещали в химический стакан, добавляли 10 см<sup>3</sup> анализируемого подкисленного раствора НЛФ или его производных (рН 3) с концентрациями 1 мкг/см<sup>3</sup> – 1 мг/см<sup>3</sup> и перемешивали. Для установления времени достижения сорбционного равновесия проводили отбор проб через 5, 10, 20, 30 и 60 мин после начала эксперимента. Сорбенты извлекали магнитом. Эффективность сорбции устанавливали по степени извлечения ( $R$ , %) и коэффициентам распределения ( $D$ , см<sup>3</sup>/г) аналогично работе [21]. Десорбцию проводили 1 см<sup>3</sup> ацетонитрила. Равновесные концентрации НЛФ, НЛФМЭ и НЛФДЭ определяли спектрофотометрически при 283 нм [21].

### Результаты эксперимента

Синтезированы шесть сорбентов, условия синтеза приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия активации фуллерена C<sub>60</sub> и свойства получаемых сорбентов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>60</sub>

Сорбент	Условия активации	$S$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	$\Delta m$ , %
C <sub>60</sub>	-	1,5	0
C <sub>60</sub> SES Reseach	-	36	0
C <sub>60</sub> -I	Ультразвук $f = 22$ кГц, $W = 100$ Вт/см, далее гидротермальный синтез Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C <sub>60</sub> в автоклаве	43	0.7
C <sub>60</sub> -II	Ультразвук $f = 22$ кГц, $W = 100$ Вт·см <sup>-2</sup> , синтез Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C <sub>60</sub> при перемешивании раствора фуллерена C <sub>60</sub> в толуоле в присутствии Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .	45	0.7
C <sub>60</sub> -III	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 15 мин	46	1.0
C <sub>60</sub> -IV	70% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 15 мин	45	1.0
C <sub>60</sub> -V	74% HNO <sub>3</sub> , 15 мин	47	1.2
C <sub>60</sub> -VI	Ультрафиолетовое излучение ( $I = 2.5$ мВт/м) и 0.5 % раствор H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 120 мин	50	1.4

ФЛ C<sub>60</sub> предварительно активировали добавлением 70 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 74 % HNO<sub>3</sub> и 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а также 0.5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, воздействием УЗ и УФ-облучением. При окислении ФЛ на их поверхности преимущественно образуются гидроксильные и карбонильные группы [13], их наличие упрощает покрытие частиц магнетита.

В автоклаве происходит термическое разложение  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  с образованием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в присутствии сахарозы. Одновременно происходит покрытие образующихся НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ФЛ  $\text{C}_{60}$ .

Предварительно проведена сорбция НЛФ, НЛФМЭ и НЛФДЭ с применением чистого ФЛ  $\text{C}_{60}$  в качестве сорбента с  $S_{y0} = 1.5 \text{ м}^2/\text{г}$  (ЗАО «ИЛИП») и  $36 \text{ м}^2/\text{г}$  (SES Research). Установлено, что степень извлечения НЛФ, НЛФМЭ и НЛФДЭ с применением ФЛ  $\text{C}_{60}$  (SES Research) в среднем в 3 раза выше (табл. 2). Дальнейшие эксперименты проводили с предварительно активированным ФЛ  $\text{C}_{60}$  (SES Research).

Таблица 2

Эффективность сорбции 4-нонилфенола и его производных на углеродных сорбентах ( $m = 0.05 \text{ г}$ ,  $V = 10 \text{ см}^3$ ,  $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Сорбент	НЛФ		НЛФМЭ		НЛФДЭ	
	$R, \%$	$D, \text{ см}^3/\text{г}$	$R, \%$	$D, \text{ см}^3/\text{г}$	$R, \%$	$D, \text{ см}^3/\text{г}$
$\text{C}_{60}$	$5 \pm 1$	$10 \pm 2$	$7 \pm 2$	$15 \pm 4$	$8 \pm 2$	$20 \pm 4$
$\text{C}_{60}$ SESResearch	$16 \pm 2$	$38 \pm 5$	$20 \pm 2$	$50 \pm 7$	$25 \pm 2$	$60 \pm 7$
$\text{C}_{60}$ -I	$36 \pm 2$	$112 \pm 10$	$45 \pm 2$	$162 \pm 15$	$50 \pm 2$	$199 \pm 17$
$\text{C}_{60}$ -II	$51 \pm 2$	$209 \pm 16$	$58 \pm 1$	$278 \pm 21$	$61 \pm 1$	$310 \pm 25$
$\text{C}_{60}$ -III	$50 \pm 2$	$200 \pm 15$	$56 \pm 2$	$256 \pm 21$	$57 \pm 1$	$262 \pm 20$
$\text{C}_{60}$ -IV	$61 \pm 1$	$312 \pm 26$	$69 \pm 1$	$441 \pm 31$	$72 \pm 1$	$502 \pm 36$
$\text{C}_{60}$ -V	$62 \pm 1$	$325 \pm 28$	$70 \pm 1$	$469 \pm 36$	$74 \pm 1$	$569 \pm 37$
$\text{C}_{60}$ -IV	$65 \pm 1$	$371 \pm 29$	$76 \pm 1$	$635 \pm 43$	$78 \pm 1$	$706 \pm 45$

ИК-Фурье спектры сорбента  $\text{C}_{60}$ -I практически не отличаются от спектров чистого ФЛ  $\text{C}_{60}$  (рис. 1) и содержат характерные пики при 525, 575, 1178 и 1425  $\text{см}^{-1}$  [13].

Отличием являются слабо выраженные максимумы в области 1700-1740  $\text{см}^{-1}$ , характерные для карбонильных групп, и пик  $\approx 1034 \text{ см}^{-1}$ , характерный для ОН-групп. Помимо сонохимических реакций некоторое влияние на наличие С=О и ОН-групп на поверхности  $\text{C}_{60}$ -I могут оказывать и процессы, протекающие в автоклаве. При синтезе  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}_{60}$  с применением раствора  $\text{C}_{60}$  в толуоле получали сорбент  $\text{C}_{60}$ -III, для которого колебания в областях 1700-1740  $\text{см}^{-1}$  менее выражены.

При синтезе сорбентов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}_{60}$  перемешиванием раствора ФЛ  $\text{C}_{60}$  в толуоле (сорбент  $\text{C}_{60}$ -II) в присутствии  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  выход сорбента на 30-40 % ниже, чем при гидротермальном способе. При выдерживании сорбента в 0.1 М  $\text{HCl}$  около 8-10% частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}_{60}$  теряют свои магнитные свойства, т.к. лишь частично покрыты ФЛ  $\text{C}_{60}$ . При гидротермальном способе получения доля таких частиц не превышает 1%.

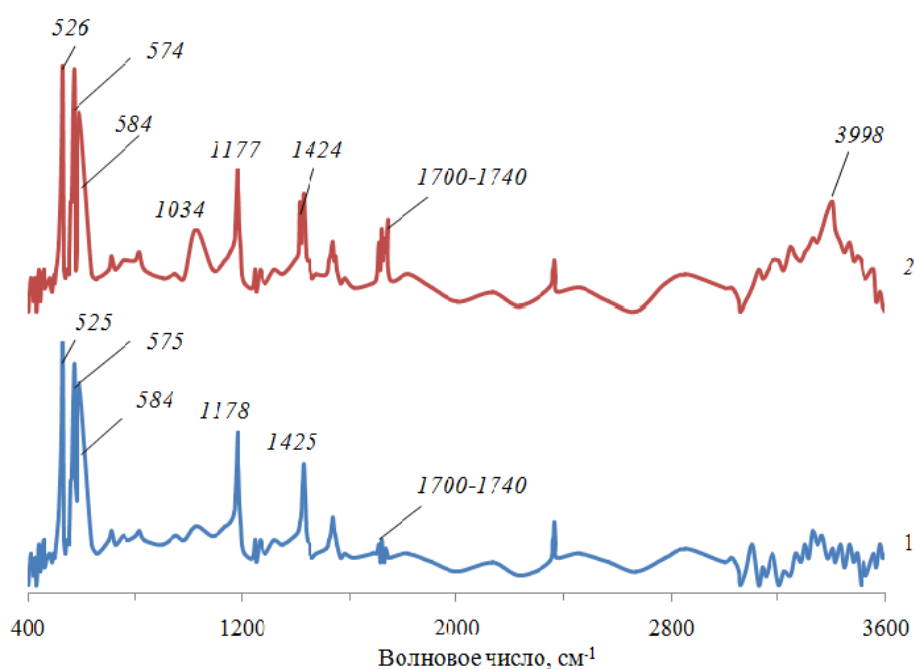


Рис. 1. ИК-спектры полимеров  $\text{C}_{60}$ -II (1) и  $\text{C}_{60}$ -VI (2).

Для сорбентов  $\text{C}_{60}$ -III –  $\text{C}_{60}$ -VI на ИК-спектрах характерны интенсивные пики в областях  $1030\text{-}1040\text{ см}^{-1}$ ,  $1700\text{-}1740\text{ см}^{-1}$  и около  $3390\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ . Наиболее выражены такие максимумы для сорбента  $\text{C}_{60}$ -VI (при его синтезе исходный фуллерен  $\text{C}_{60}$  подвергали наиболее интенсивной обработке). На ИК-спектрах сорбентов  $\text{C}_{60}$ -I и  $\text{C}_{60}$ -VI присутствует максимум при  $584\text{ см}^{-1}$ , характерный для колебаний связи Fe-O.

Согласно просвечивающей микроскопии получены магнитные частицы размерами ядер 8-26 нм, средний размер частиц 16-20 нм (рис. 2 а и 2 б).

Согласно сканирующей электронной микроскопии получены частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}_{60}$ , сферической формы с размерами 92-145 нм (рис. 3 а). При проведении просвечивающей микроскопии (рис. 3 б, г) установлено, что большинство частиц представляют агрегаты более мелких частиц размером 30-50 нм. Намагниченность насыщения частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  составляет  $58 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$  (рис. 3 в). Для сорбентов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}_{60}$  она составляет  $47\text{-}50 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ . На рис. 3 в приведены кривые намагниченности на примере сорбента  $\text{C}_{60}\text{-III}$ . Магнитные кривые проходят через ноль, частицы всех сорбентов характеризуются суперпарамагнитными свойствами.

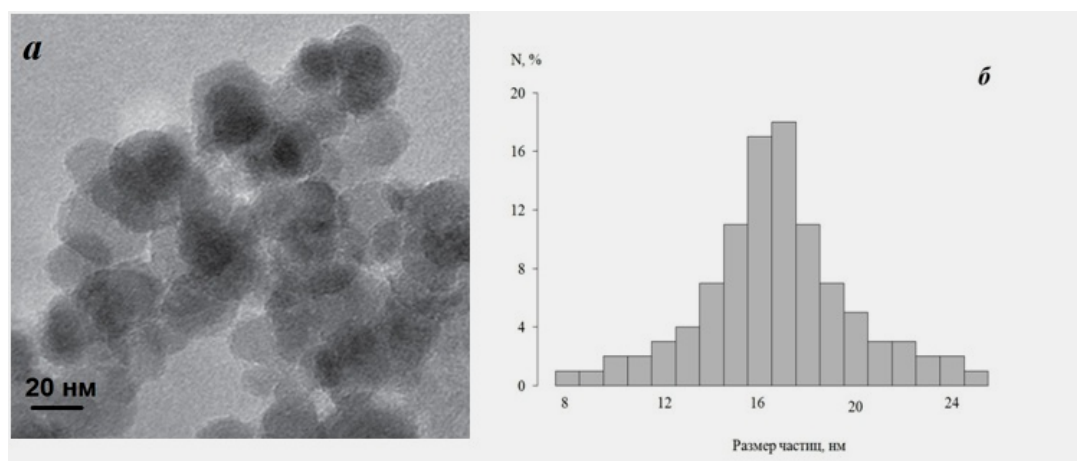


Рис. 2. Исследование частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  методом просвечивающей микроскопии (а) и распределение наночастиц по размерам (б).

Надежной характеристикой гидрофильности сорбента является количество ОН-групп. Для их определения в молекулах ФЛ применяют методику [22]. Наличие ядра  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ограничивает возможность проведения дифференциального термического анализа для установления числа ОН-групп. Косвенной мерой гидрофильности сорбента может быть потеря массы сорбента при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  [23], что обусловлено наличием связанной воды на поверхности. Максимальные потери массы установлены для сорбента  $\text{C}_{60}\text{-VI}$  (табл. 1). При активации  $\text{FLC}_{60}$  реакционная смесь и промывные воды практически бесцветны, что обусловлено незначительной концентрацией окрашенных водорастворимых

продуктов гидроксирования и протекания реакций с образованием кислородсодержащих групп на поверхности сорбентов.

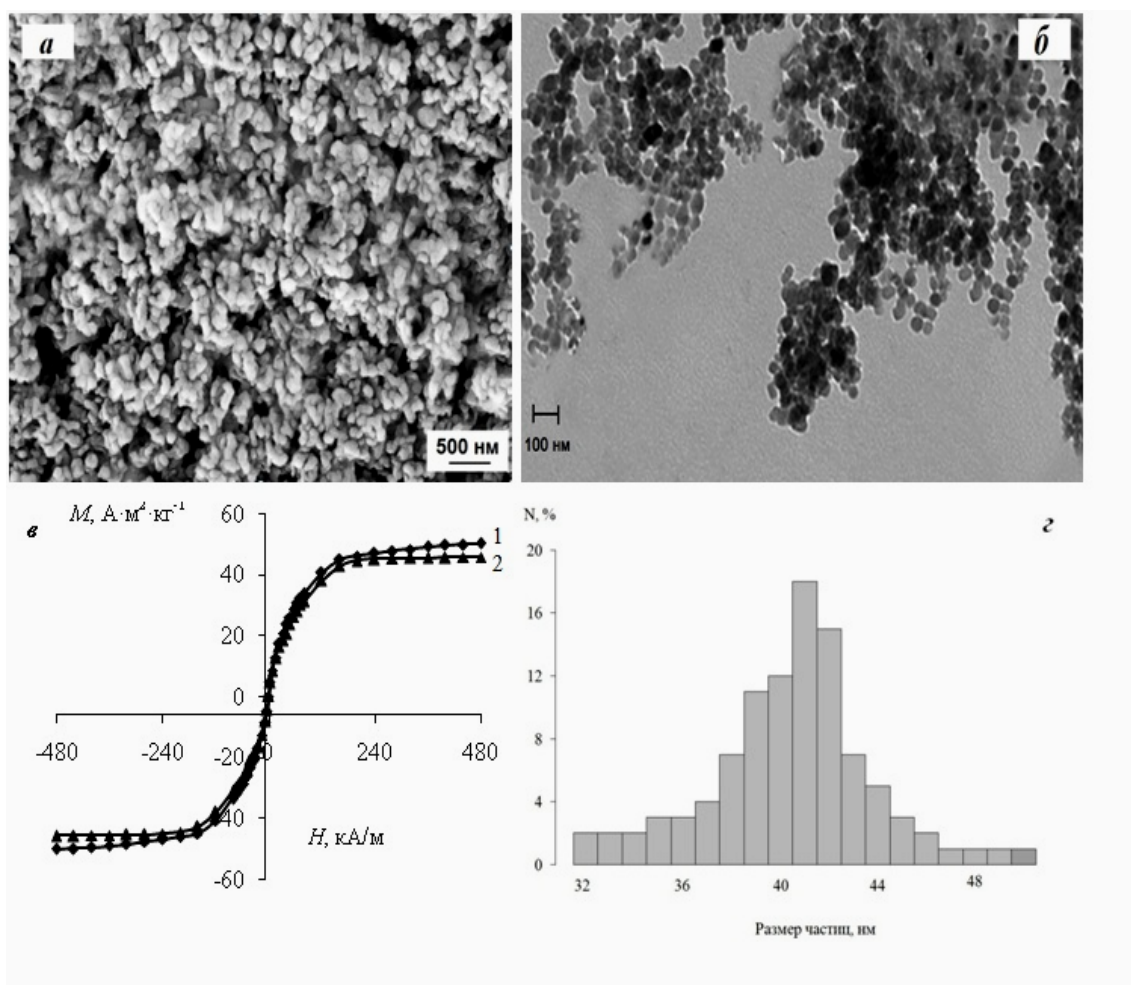


Рис. 3. Исследование сорбентов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}_{60}$  (на примере  $\text{C}_{60}\text{-III}$ ):

- а) микрофотография сорбента, полученная при проведении сканирующей электронной микроскопии; б) микрофотография сорбента, полученная с применением просвечивающей микроскопии; в) кривые намагниченности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1) и  $\text{C}_{60}\text{-III}$  (2); г) распределение частиц сорбента по размерам.

Степени извлечения и коэффициенты распределения изученных фенолов возрастают по мере увеличения гидрофильности сорбента (табл. 2). Предварительная активация ФЛ в дальнейшем определяет свойства сорбента. Применение для активации УЗ приводит к наименьшему количеству кислородсодержащих групп на поверхности сорбента, что выражается в наименьшем количестве

связанной воды на его поверхности. Потери массы при нагревании  $C_{60}$ -II до  $100^{\circ}\text{C}$  составляют  $\approx 0.7\%$ . Однако, коэффициенты распределения НЛФ и его производных при сорбции  $C_{60}$ -II увеличиваются в 1.5-2 раза; степень извлечения – на 20-30 %.

Применение для активации кратковременного воздействия растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  обуславливает появление большего числа кислородсодержащих групп на поверхности ФЛ  $C_{60}$ . Потеря массы при нагревании становится значительнее и достигает 1.0-1.4%, т.е. получается более гидрофильный сорбент. Степени извлечения и коэффициенты НЛФ и его производных возрастают существенно: коэффициенты распределения при сорбции  $C_{60}$ -III,  $C_{60}$ -IV и  $C_{60}$ -V по сравнению с сорбцией на  $C_{60}$  возрастают в 3-4 раза; степени извлечения составляют 50-62 % для НЛФ, 56-70 % для НЛФМЭ и 57-74 % при сорбции НЛФДЭ.

Использование в качестве источника активации УФ излучения с длиной волны 254 нм не изменяет свойств ФЛ  $C_{60}$ . При облучении твердого образца с интенсивностью  $2.5 \text{ мВт/м}^2$  в ИК-спектре не установлено значимых изменений. Однако добавление 0.5% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  при активации ФЛ  $C_{60}$  УФ излучением увеличивает число кислород содержащих групп, поэтому на таком сорбенте достигаются максимальные степени извлечения НЛФ и его производных. Сорбент сохраняет свои гидрофобные свойства, появляются многочисленные ОН- и С=О-группы, способные образовывать с сорбатами водородные связи. Полученный в таких условиях сорбент  $C_{60}$ -VI позволяет извлекать 65 % НЛФ, 76 % НЛФМЭ и 78 % НЛФДЭ.

Предельная сорбция на наиболее эффективном сорбенте  $C_{60}$ -VI составляет (рис. 4): НЛФ– 0.29ммоль/г (65.1 мг/г), НЛФМЭ – 0.49ммоль/г (129.3 мг/г), НЛФДЭ– 0.51ммоль/г(153.9 мг/г).

Полученные значения предельной сорбции примерно такие же, как при сорбции на оксиде графена [5].

Время установления сорбционного равновесия при применении всех образцов сорбентов составляет 20 мин. Десорбция НЛФ и его производных протекает за 5 мин при применении ацетонитрила.

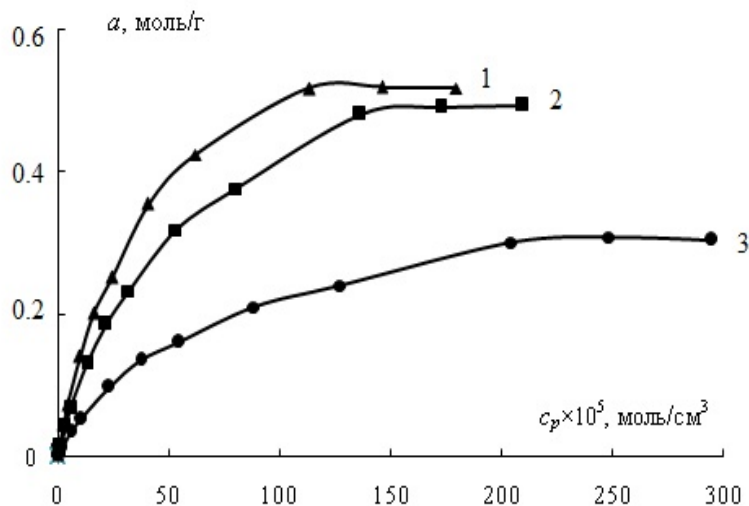


Рис. 4. Изотермы сорбции НЛФДЭ (1), НЛФМЭ (2), НЛФ (3) сорбентом С<sub>60</sub>-IV.

### Заключение

Гидротермальный способ рекомендуется для синтеза частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>60</sub>. Применение растворов сахарозы для синтеза НЧ магнетита из Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> при повышенном давлении позволяет получать НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> со средним размером около 16 нм. Использование для активации ФЛ С<sub>60</sub> концентрированных растворов сильных кислот или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, УЗ и сочетания УФ излучения с применением сильно разбавленных растворов H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> позволяет получить сорбенты, обеспечивающие эффективное извлечение из водных сред НЛФ и его производных. Получены магнитные сорбенты с размерами частиц 30-50 нм и намагниченностью насыщения до 50 А·м<sup>2</sup>/кг. При активации образуются кислородсодержащие группы на поверхности сорбента, что увеличивает эффективность сорбции фенолов, при этом преобладающими остаются гидрофобные взаимодействия. При применении сорбентов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>60</sub> степени извлечения НЛФ составляют 36-65%, НЛФМЭ 45 – 76% и НЛФДЭ 50-78%.

Также эффективен способ синтеза сорбентов с применением растворов ФЛ C<sub>60</sub> в толуоле с предварительным воздействием на ФЛ УЗ. Синтезированные таким способом сорбенты Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>60</sub> практически не отличаются по свойствам от синтезированных гидротермальным способом, но их выход на 40-50 % меньше.

### **Список литературы**

1. Machado, F.M., Fagan, S.B., da Silva, I.Z, de Andrade, M.J. Carbon nano-materials as adsorbents for environmental and biological applications. Chapter 2 - Carbon Nanoadsorbents. // Carbon Nanostructures. -2015.- Pp.11-32.
2. Serrano, A., Gallego, M. Fullerenes as sorbent materials for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene isomers preconcentration. // J. Sep. Sci. -2006.- №29.- Pp. 33-40.
3. Berezkin, V.I., Viktorovskii, I.V., Petrova, V.N., Khoroshko, L.O., Vul, A.Ya., Golubev, L.V. Fullerene single crystals as adsorbent of organic compounds. // Semiconductors. -2003.- №; 37(7).- Pp.75-783.
4. Ballesteros, E., Gallego, M., Valcarcel, M. Analytical potential of fullerene as adsorbent for organic and organometallic compounds from aqueous solutions. // J. Chromatogr. A. – 2000.- №869.- Pp. 101-110.
5. Zhongxiu, J., Xiangxue, W., Yubing, S., Yuejie, A., Xiangke, W. Adsorption of 4-n-Nonylphenol and Bisphenol-A on magnetic reduced graphene oxides: a combined experimental and theoretical studies. // Environ. Sci. Technol.-2015.- №49(15).- Pp. 9168-9175.
6. Грачулене, С.С., Золотарева, Н.Ш., Редькин, А.Н., Шилкина, Н.Н., Митина, А.А., Колесникова, А.М. Магнитный сорбент на основе магнетита и модифицированных углеродных нанотрубок для извлечения некоторых токсичных элементов. // Журн. прикл. хим.- 2018.- № 91(11).- С. 1642-1648.
7. Chin, S.F., Pang, S.C., Hong C. Green Synthesis of magnetite nanoparticles (via thermal decomposition method) with controllable size and shape. // J. Mater. Environ. Sci. -2011.- №2(3).- Pp :299-302.



8. Mihoc, G., Ianos, R., Pacurariu, C. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions by magnetic nanopowder. // *Water Sci. Technol.* -2014.- №69(2).- Pp. 385-391.

9. Ianoş, R., Tăculescu, A., Păcurariu, C., Lazău, I. Solution Combustion Synthesis and Characterization of Magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Nanopowders. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012.- № 95(7).-Pp. 2236-2240.

10. Петраковская, Е.А., Исакова, В.Г., Балаев, А.Д., Бовина, А.Ф. Наночастицы магнетита в порошке фуллерита C<sub>60</sub>. // *Журн. прикл. хим.*– 2004.- №40.- Pp: 589-594.

11. Исакова, В.Г., Петраковская, Е.А., Балаев, А.Д. Термические реакции фуллерена C<sub>60</sub> с ацетилацетонатом железа(III) // *Журн. прикл. хим.*– 2003.- № 76.- Pp. 577-581.

12. Kılınc, E. Fullerene C<sub>60</sub> functionalized  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticle: Synthesis, characterization, and biomedical applications. // *Artif.Cells Nanomed. Biotechnol.* -2006.- № 44(1).- Pp. 298-304.

13. Wang, S., Liu, C., Dai, K., Cai, P., Chen, H., Yang, C., Huang, Q. Fullerene C<sub>70</sub>-TiO<sub>2</sub> hybrids with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. // *J. Mater.Chem. A.* - 2015.- № 3(42).- Pp. 21090-21098.

14. Sepahvand, S., Farhadi, S. Fullerene-modified magnetic silver phosphate (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>60</sub>) nanocomposites: hydrothermal synthesis, characterization and study of photocatalytic, catalytic and antibacterial activities. // *RSC Adv.* -2018.- № 8: 10124-10140.

15. Canadian environmental quality guidelines for nonylphenol and its ethoxylates (water, sediment, and soil). Available at <https://publications.gc.ca/Collection/En1-34-4.-2002.-E.pdf> (Accessed 15 december 2022).

16. Gomi, M., Mizukawa, K., Takada, H. Monitoring of phenolic endocrine disrupting chemicals by direct acetylation method: Pollution status in Tokyo rivers in 2016–2019 and estimation of their sources. // *Environ. monit. contam. res.* -2022.- №2: 1-13.

17. Månsson, N., Sörme, L., Wahlberg, C., Bergbäck, B. Sources of alkylphenols and alkylphenolethoxylates in wastewater—a substance flow analysis in Stockholm, Sweden. // *Water Air Soil Pollut: Focus*. -2008. -№ 8(5-6): 445-456.

18. Ömeroğlu, S., Kara Murdoch, F., Dilek Sanin, F. Investigation of nonylphenol and nonylphenolethoxylates in sewage sludge samples from a metropolitan wastewater treatment plant in Turkey. *Talanta*.-2015.- №131: 650-655.

19. Raecker, T., Thiele, B., Boehme, R.M., Guenther, K. Endocrine disrupting nonyl- and octylphenol in infant food in Germany: Considerable daily intake of nonylphenol for babies. *Chemosphere*. - 2011.- № 82(11): 1533-1540.

20. Губин, А.С, Суханов, П.Т., Кушнир, А.А., Проскурякова, Е.Д. Применение магнитного сорбента на основе наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сверхсшитого полистирола для концентрирования фенолов из водных растворов *Журн. прикл. хим.* -2018.- № 91: 1626-1634.

21. Sukhanov, P.T., Gubin, A.S., Kushnir, A.A., Bogdaev, A.A., Safonov, S.V., Kretinin, A.V. The use of encapsulated magnetic sorbent for the extraction of phenols from wastewater. *Chem. and Petrol. Eng.* -2018.-№53(9-10): 674 -678.

22. Goswami, T.H., Singh, R., Alam, S., Mathur Sadia Afreen, G.N., Kokubo, K., Muthoosamy, K., Manickam, S. Thermal analysis: a unique method to estimate the number of substituents in fullerene derivatives. *Thermochimica Acta*. -2004.- №419.- Pp. 97-104.

23. Wang, S., He, P., Zhang, J.M., Jiang, H., Zheng, S. Hydration or hydroxylation: direct synthesis of fullerenol from pristine fullerene [C60] via acoustic cavitation in the presence of hydrogen peroxide. *RSC Adv.* -2017- №7.-Pp. 31930-31939.

### **References**

1. Machado, F.M., Fagan, S.B., da Silva, I.Z, de Andrade, M.J. Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications. Chapter 2 - Carbon Nanoadsorbents. // *Carbon Nanostructures*. -2015.- Pp.11-32.

2. Serrano, A., Gallego, M. Fullerenes as sorbent materials for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene isomers preconcentration. // *J. Sep. Sci.* -2006.- №29.- Pp. 33-40.
3. Berezkin, V.I., Viktorovskii, I.V., Petrova, V.N., Khoroshko, L.O., Vul, A.Ya., Golubev, L.V. Fullerene single crystals as adsorbent of organic compounds. // *Semiconductors.* -2003.- №; 37(7).- Pp.75-783.
4. Ballesteros, E., Gallego, M., Valcarcel, M. Analytical potential of fullerene as adsorbent for organic and organometallic compounds from aqueous solutions. // *J. Chromatogr. A.* – 2000.- №869.- Pp. 101-110.
5. Zhongxiu, J., Xiangxue, W., Yubing, S., Yuejie, A., Xiangke, W. Adsorption of 4-n-Nonylphenol and Bisphenol-A on magnetic reduced graphene oxides: a combined experimental and theoretical studies. // *Environ. Sci. Technol.*-2015.- №49(15).- Pp. 9168-9175.
6. Grazhulene, S.S., Zolotareva, N.I., Red'kin, A.N., Shilkina, N.N., Mitina, A.A., Kolesnikova, A.M. Magnetic sorbent based on magnetite and modified carbon nanotubes for extraction of some toxic elements. // *Rus. J. Appl. Chem.*- 2018.- № 91(11).- Pp. 1642-1648.
7. Chin, S.F., Pang, S.C., Hong C. Green Synthesis of magnetite nanoparticles (via thermal decomposition method) with controllable size and shape. // *J. Mater. Environ. Sci.* -2011.- №2(3).- Pp :299-302.
8. Mihoc, G., Ianos, R., Pacurariu, C. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions by magnetic nanopowder. // *Water Sci. Technol.* -2014.- №69(2).- Pp. 385-391.
9. Ianoș, R., Tăculescu, A., Păcurariu, C., Lazău, I. Solution Combustion Synthesis and Characterization of Magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Nanopowders. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012.- № 95(7).-Pp. 2236-2240.
10. Petrakovskaya, E.A., Isakova, V.G., Balaev, A.D., Bovina, A.F. Magnetite nanoparticles in fullerite C<sub>60</sub> powder. // *Inorg. Mater.* – 2004.- №40.- Pp: 589-594.

11. Isakova, V.G., Petrakovskaya, E.A., Balaev, A.D., Thermal Reactions of Fullerene C<sub>60</sub> with Iron(III) Acetylacetonate // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2003.- № 76.- Pp. 577-581.

12. Kılınc, E. Fullerene C<sub>60</sub> functionalized  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanoparticle: Synthesis, characterization, and biomedical applications. // *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* -2006.- № 44(1).- Pp. 298-304.

13. Wang, S., Liu, C., Dai, K., Cai, P., Chen, H., Yang, C., Huang, Q. Fullerene C<sub>70</sub>-TiO<sub>2</sub> hybrids with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. // *J. Mater. Chem. A.* - 2015.- № 3(42).- Pp. 21090-21098.

14. Sepahvand, S., Farhadi, S. Fullerene-modified magnetic silver phosphate (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>60</sub>) nanocomposites: hydrothermal synthesis, characterization and study of photocatalytic, catalytic and antibacterial activities. // *RSC Adv.* -2018.- № 8: 10124-10140.

15. Canadian environmental quality guidelines for nonylphenol and its ethoxylates (water, sediment, and soil). Available at <https://publications.gc.ca/Collection/En1-34-4.-2002.-E.pdf> (Accessed 15 december 2022).

16. Gomi, M., Mizukawa, K., Takada, H. Monitoring of phenolic endocrine disrupting chemicals by direct acetylation method: Pollution status in Tokyo rivers in 2016–2019 and estimation of their sources. // *Environ. monit. contam. res.* -2022.- №2: 1-13.

17. Månsson, N., Sörme, L., Wahlberg, C., Bergbäck, B. Sources of alkylphenols and alkylphenolethoxylates in wastewater-a substance flow analysis in Stockholm, Sweden. // *Water Air Soil Pollut: Focus.* -2008. -№ 8(5-6): 445-456.

18. Ömeroğlu, S., Kara Murdoch, F., Dilek Sanin, F. Investigation of nonylphenol and nonylphenolethoxylates in sewage sludge samples from a metropolitan wastewater treatment plant in Turkey. *Talanta.*-2015.- №131: 650-655.

19. Raecker, T., Thiele, B., Boehme, R.M., Guenther, K. Endocrine disrupting nonyl- and octylphenol in infant food in Germany: Considerable daily intake of nonylphenol for babies. *Chemosphere.*- 2011.- № 82(11): 1533-1540.

20. Gubin, A.S., Sukhanov, P.T., Kushnir, A.A., Proskuryakova, E.D. Recovery and Preconcentration of phenols from aqueous solutions with a magnetic sorbent based on  $Fe_3O_4$  nanoparticles and hyper-cross-linked polystyrene. Russ J. Appl. Chem. -2018.- № 91: 1626-1634.

21. Sukhanov, P.T., Gubin, A.S., Kushnir, A.A., Bogdaev, A.A., Safonov, S.V., Kretinin, A.V. The use of encapsulated magnetic sorbent for the extraction of phenols from wastewater. Chem. and Petrol. Eng. -2018.-№53(9-10): 674 -678.

22. Goswami, T.H., Singh, R., Alam, S., Mathur Sadia Afreen, G.N., Kokubo, K., Muthoosamy, K., Manickam, S. Thermal analysis: a unique method to estimate the number of substituents in fullerene derivatives. Thermochemica Acta. -2004.- №419.- Pp. 97-104.

23. Wang, S., He, P., Zhang, J.M., Jiang, H., Zheng, S. Hydration or hydroxylation: direct synthesis of fullerenol from pristine fullerene [C60] via acoustic cavitation in the presence of hydrogen peroxide. RSC Adv. -2017- №7.-Pp. 31930-31939.

---

**Губин Александр Сергеевич** – канд. хим. наук, доцент кафедры промышленной экологии и техносферной безопасности, ВГУИТ

**Кушнир Алексей Алексеевич** – канд. хим. наук, доцент кафедры промышленной экологии и техносферной безопасности, ВГУИТ

**Суханов Павел Тихонович** – д-р хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии, ВГУИТ

**Шаповалов Павел Алексеевич** – студент факультета экологии и химической технологии, ВГУИТ

## **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

**УДК 662.749.33**

### **ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКОВЫХ ПОЛУКОКСОВ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПЕКОВ**

***Р.Ю. Ковалев\*, А.П. Никитин***

*ФИЦ УУХ СО РАН,*

*Российская Федерация, 650000, г. Кемерово, пр. Советский, 18*

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

Методом низкотемпературной карбонизации (650 °С) электродных пеков, получали карбонизаты (пековые полукокссы). Определены выходы продуктов карбонизации. Показаны результаты по определению выходов карбонизатов электродных пеков категории Б, Б1, В. Получены данные технического анализа карбонизатов электродных пеков такие как выход летучих веществ и зольность. Показано, что на выход карбонизата влияет содержание  $\alpha$  и  $\alpha_1$ -фракций в исходном пеке. На выход летучих веществ карбонизата, влияет выход летучих веществ исходного пека.

**Ключевые слова:** электродный пек, карбонизация, зольность карбонизатов, выход летучих веществ карбонизатов.

### **PRODUCTION OF PITCH SEMI-COXES BY LOW-TEMPERATURE CARBONATION OF ELECTRODE PITCHES**

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

*FRC CCC SB RAS, av. Sovetsky, 18, Kemerovo,  
650000, Russian Federation*

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

By the method of low-temperature carbonation (650 °C) of electrode pitches, carbonizates (pitch semi-coxes) were obtained. The yields of carbonation products have been determined. The yields of carbonizates of electrode pitches of categories B, B1, C. The data of technical analysis of carbonizates of electrode pitches such as the yield of volatile substances and ash content are obtained. The results on the elemental content of various pitches are shown. It is shown that the yield of carbonizate is influenced by the content of  $\alpha$  and  $\alpha_1$  fractions in the initial pitch. The yield of volatile carbonizate substances is affected by the yield of volatile substances of the initial pitch.

**Key words:** electrode pitch, carbonation, ash content of carbonates, yield of volatile substances of carbonates.

## **Введение**

Основные продукты карбонизации пеков: мезофазный пек ( $T = 400 - 500$  °C) [1-5]; пековый полукокс ( $T = 500 - 800$  °C) [6]; пековый кокс ( $T > 800$  °C) [7 - 8].

Особый интерес для исследования представляет пековый полукокс и технологии его получения. Рассмотрим примеры технологий получения пековых полукоксов. В работе [5], определены перспективы получения пекового полукокса путем карбонизации среднетемпературного пека при  $T = 420$  °C, но с увеличением длительности процесса. В работе [6], пековые полукоксы получали путем карбонизации высокотемпературных пеков до  $T = 700$  °C. В работе [9], пековый полукокс получали путем нагрева пека до  $T = 300 - 400$  °C с дальнейшим медленным нагревом до  $T = 750$  °C при разрежении в реакторе 5 - 10 мм водн. столба. В работе [10], пековые полукоксы получали нагревом пеков до 500 °C и выдержке при данной температуре в течение 1 часа в инертной среде (аргон). В работе [11], каменноугольный пек модифицировали полиэтиленгликолем и п-толуолсульфокислоты, с дальнейшей термической обработкой при  $T = 800$  °C с получением целевого продукта в виде пекового полукокса. В рабо-

те [12] пековые полукоксы получали при граничной температуре завершения мезофазных превращений ( $T = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в течение 4 часов.

В данной работе будет проведен эксперимент путем низкотемпературной карбонизации в восстановительной среде промышленных электродных пеков различного химического состава. Для полученных карбонизатов проводили технический анализ. Будут определены выходы карбонизата для полученных пековых полукоксов в зависимости от исходного сырья в виде электродных пеков различных категорий. Для полученных пековых карбонизатов, будут определены выход летучих веществ и зольность. Будет проведен анализ полученных экспериментальных данных в сравнении с исходным сырьем. Описанные выше утверждения определяют актуальность и новизну данной работы.

*Цель работы:* Получение продуктов низкотемпературной карбонизации электродных пеков (пековых полукоксов), определение выхода карбонизата, определение технического анализа для полученных карбонизатов.

### **Описание материалов и методик исследования**

В качестве исходного материалы выбраны электродные пеки двух производителей: 1 – пеки, полученные на АО Евраз ЗСМК которые обозначались ЕЗП-1, ЕЗП-2; 2-пеки, полученные на АО Алтай-Кокс, обозначались АКП-4 и АКП-5 [13-14]. Данные пеков, а именно фракционный состав, данные технического анализа и элементный анализ определены в работах [13-14] и представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики промышленных электродных пеков [13-14].

№	Наименование	Название образцов			
		ЕЗП-1	ЕЗП-2	АКП-4	АКП-5
1	$T_p, ^{\circ}\text{C}$	71	76	71	88
2	$\alpha$ -фракция, %	32,2	33,3	25,8	32,1
3	$\alpha_1$ -фракция, %	10,3	12,9	4,5	5,7
4	$\alpha_2$ -фракция, %	21,9	20,4	21,3	26,4
5	$\gamma$ -фракция, %	28	29,4	37,8	30,4
6	$\beta$ -фракция, %	39,8	37	36,4	37,5



№	Наименование	Название образцов			
		ЕЗП-1	ЕЗП-2	АКП-4	АКП-5
7	X, %	54,3	53,1	61,1	57,6
8	Зольность, %	0,1	0,13	0,2	0,1
9	C <sup>a</sup> , %	92,8	94,1	92,7	92,2
10	H <sup>a</sup> , %	3,73	3,46	4,65	4,72
11	N <sup>a</sup> , %	1,26	1,28	1,61	-----
12	O <sup>a</sup> , %	0,014	0,014	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 пек АКП-5 относится к электродному пеку категории В согласно результатам работ [13-14]. Далее в нашей работе эти пеки будут обозначены Б, Б\* Б1 и В. Где Б\* - обозначен электродный категории Б полученный на АО Алтай-Кокс.

Навеску пеков помещали в тигли с притертой крышкой и нагревали в муфельной печи до 650 °С и выдерживали при данной температуре в течение 1 часа. Скорость нагрева составляла величину 10 °С/мин., среда карбонизации – восстановительная.

Определяли выход карбонизата К, как процентное отношение полученного карбонизата к массе пека. Для полученных карбонизатов определяли выход летучих веществ  $V^{(daf)}$  согласно ГОСТ Р 55660-2013, зольность карбонизатов  $A^d$ , определяли согласно ГОСТ Р 55661-2013.

### Результаты и обсуждение

В таблице 2 представлены полученные данные по выходам и техническому анализу карбонизатов. Карбонизаты полученные из пеков Б, Б1, и В, обозначались как SC(Б), SC(Б\*), SC(Б1) и SC(В).

Выход карбонизатов К полученных из электродных пеков Б и Б1 выше, чем для карбонизатов из пеков Б\* и В. Данный факт можно связать с тем, что для пеков Б и Б1 содержание  $\alpha$  и  $\alpha_1$  фракций выше чем для пеков Б\* и В. Также

это может связано с большим содержанием углерода  $C^a$  в пеках Б и Б1 (см. табл.1).

Таблица 2

Данные технического анализа полученных карбонизатов

№	Наименование	SC(Б)	SC(Б1)	SC(Б*)	SC(В)
1	$K, \%$	57,5	57,9	53,3	54,0
2	$V^{(daf)}, \%$	9,5	7,2	10,3	9,2
3	$A^d, \%$	0,4	0,3	0,2	0,16

Выход летучих веществ  $V^{(daf)}$  для полукоксов SC(Б\*) и SC(В) выше, чем для полукоксов SC(Б) и SC(Б1). Различия в значениях для  $V^{(daf)}$ , могут быть связаны с тем, что для исходных пеков Б\* и В выход летучих веществ X, выше чем для пеков Б и Б1. Также это может связано с большим содержанием водорода  $H^a$  в пеках Б\* и В (см. табл.1).

Зольность  $A^d$  для полукоксов SC(Б) и SC(Б1) выше, чем для исходных пеков. Зольность  $A^d$ , для полукоксов SC(Б\*) и SC(В) соизмерима с зольностью исходных пеков.

### Заключение

Отработана технология получения пековых полукоксов путем низкотемпературной карбонизации электродных пеков. Получены карбонизаты промышленных электродных пеков двух разных производителей. Максимальный выход карбонизата (57,9) наблюдался для электродного пека категории Б1 (АО Евраз ЗСМК). Выход карбонизата был выше, чем для пека АКП-5 (электродный пек категории В). Предположительно относительно высокое содержание  $\alpha$  и  $\alpha_1$ -фракций в исходных пеках (Б и Б1), повышает выход карбонизата. Полученные данные дают перспективу использования данных пеков в качестве сырья для получения пекового полукокса.

### **Список литературы**

1. Мочалов, В.В. Особенности низкотемпературной карбонизации пеков различной степени конденсированности / В. В. Мочалов, П. Д. Пистрова, Е. Г. Зайдис // Кокс и химия.—1985. —№ 1. — С.31-35.
2. Дровецкая, Л.А. Влияние  $\alpha$ -фракции на характер мезофазных превращений пеков / Л. А. Дровецкая, К.И. Сысков, В. Я. Царев // Химия твердого топлива. — 1973. — №6. —С. 126-128.
3. Пащенко, Л.Ф. Влияние  $\alpha$  и  $\alpha_2$  фракций на процесс низкотемпературной карбонизации каменноугольного пека/ Л. Ф. Пащенко, Н. Ж. Русиновская, Е. Я. Пузырева // Кокс и химия. — 1980. — №2. —С. 18-20.
4. Тарахно, Е.В. Исследование мезофазных превращений в каменноугольных мягких пеках/ Е. В. Тарахно, В. И. Шустиков, И. Н. Пинтюлин, Д. Д. Берман, Г. А. Гамазина, А. И. Пырин // Кокс и химия. —1992. — № 11. —С. 25-29.
5. Montes-Moránab, M. A. Mesophase from a coal tar pitch: a Raman spectroscopy study/ M. A. Montes-Moránab, L. Crespoa, R. J. Youngb, R. Garcíaa, S. R. Moinele //Fuel Processing Technology. —2002. — V. 77–78. — P. 207-212.
6. Селезнев, А.Н. Получение пековых полукоксов с изотропной микроструктурой: результаты лабораторных и промышленных исследований/ А.Н. Селезнев, О.Ф. Сидоров, А.А. Свиридов, С.А. Кохановский // Российский химический журнал. — 2004. —т. XLVIII, № 5.—С.46—53.
7. Svitilova, J. 9,10-bis(chlormethyl)anthracene - Curing agent of coal tar pitch / J. Svitilova, V. Machovic, F. Kolar F. //Acta Geodyn. Geomater. —2006. — Vol.3, No.2 (142). — P.57-62.
8. Lei, Li L. Preparation of mesocarbon microbeads from coal tar pitch with blending of biomass tar pitch/ Li L. Lei, X. lin, J. He, Y. Zhang, J. Lv, Y. Wang //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2021. —Vol. 155. — P.105039.
9. Пат. № 2520455 С2 Российская Федерация. Способ получения изотроп-

ного пекового полукокса: заявл. 26.09.2012: опубл. 27.06.2014 / О. Ф. Сидоров, В. С. Загайнов, С. А. Косогоров, С. П. Воронков. Бюл. № 18.

10. Lü, X.-J. Thermal-Treated Pitches as Binders for TiB<sub>2</sub>/C Composite Cathodes/ X.-J. Lü, J. Xu, J. Li, Y.-Q. Lai, Y.-X. Liu // Metallurgical and Materials Transactions. —2012.—V. 43.— P. 219–227.

11. Xie, X.-l. The effect of coal-tar pitch modification with polyethylene glycol on its properties and the semi-coke structure derived from it/ X.-l. Xie, C.-x. Zhao, H.-p. Zhang, Q. Cao // Carbon.— 2014.—V.76.— P. 473

12. Kumar, R. Thermal conductivity and fire-retardant response in graphite foam made from coal tar pitch derived semi coke/ R. Kumar, H. Jain, A. Chaudhary, S. Kumari, D. P. Mondal, A. K. Srivastava // Composites Part B: Engineering .— 2019.— 172.— P. 121–130.

13. Ковалев, Р. Ю. Сравнительный анализ промышленных электродных пеков / Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин, Т. М. Наймушина // Химия, физика и механика материалов. – 2024. – № 3(42). – С. 61-71.

14. 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.

### **References**

1. Mochalov, V.V. Features of low–temperature carbonation of pitches of various degrees of condensation / V. V. Mochalov, P. D. Pistrova, E. G. Zaidis // Coke and chemistry.-1985. –No. 1. - pp.31-35. (In Russ).

2. Drovetskaya, L.A. Influence of the  $\alpha$ -fraction on the character of mesophase transformations of pitches / L. A. Drovetskaya, K.I. Syskov, V. Ya. Tsarev // Chemistry of solid fuels. - 1973. – No.6. –С. 126-128. (In Russ).

3. Paschenkova, L.F. Influence of  $\alpha$  and  $\alpha_2$  fractions on the process of low-temperature carbonation of coal pitch/ L. F. Paschenkova, N. J. Rusinovskaya, E. Ya.

Puzyreva // *Coke and Chemistry*. - 1980. – No.2. –С. 18-20. (In Russ).

4. Tarakhno, E.V. Investigation of mesophase transformations in carboniferous soft pitches/ E. V. Tarakhno, V. I. Shustikov, I. N. Pintyulin, D. D. Berman, G. A. Gamazina, A. I. Pyrin // *Coke and Chemistry*. -1992. – No. 11. –pp. 25-29. (In Russ).

5. Montes-Moránab, M. A. Mesophase from a coal tar pitch: a Raman spectroscopy study/ M. A. Montes-Moránab, L. Crespoa, R. J. Youngb, R. Garciaa, S. R. Moinelo // *Fuel Processing Technology*. –2002. – V. 77–78. – P. 2

6. Seleznev, A.N. Obtaining pitch semi-coxes with an isotropic microstructure: results of laboratory and industrial research/ A.N. Seleznev, O.F. Sidorov, A.A. Sviridov, S.A. Kohanovsky // *Russian Chemical Journal*. – 2004. – vol. XLVIII, No. 5.—pp.46-53. (In Russ).

7. Svitilova, J. 9.10-bis(chlormethyl)anthracene - Curing agent of coal tar pitch / J. Svitilova, V. Machovic, F. Kolar F. // *Acta Geodyn. Geomater.* -2006. – Vol.3, No.2 (142). – P.57-62.

8. Lei, Li L. Preparation of mesocarbon microbeads from coal tar pitch with blending of biomass tar pitch/ Li L. Lei, X. lin, J. He, Y. Zhang, J. Lv, Y. Wang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2021. – Vol. 155. – P.105039.

9. Patent No. 2520455 C2 Russian Federation. Method of obtaining isotropic pitch semi-coke: application 26.09.2012: publ. 27.06.2014 / O. F. Sidorov, V. S. Zagainov, S. A. Kosogorov, S. P. Voronkov. *Byul.* No. 18. (In Russ).

10. Lü, X.-J. Thermal-Treated Pitches as Binders for TiB<sub>2</sub>/C Composite Cathodes/ X.-J. Lü, J. Xu, J. Li, Y.-Q. Lai, Y.-X. Liu // *Metallurgical and Materials Transactions*. —2012.—V. 43.— P. 219–227.

11. Xie, X.-l. The effect of coal-tar pitch modification with polyethylene glycol on its properties and the semi-coke structure derived from it/ X.-l. Xie, C.-x. Zhao, H.-p. Zhang, Q. Cao // *Carbon*.— 2014.—V.76.— P. 473

12. Kumar, R. Thermal conductivity and fire-retardant response in graphite foam made from coal tar pitch derived semi coke/ R. Kumar, H. Jain, A. Chaudhary, S. Kumari, D. P. Mondal, A. K. Srivastava // *Composites Part B: Engineering* .— 2019.— 172.— P. 121–130.

13. Kovalev, R. Y. Comparative analysis of industrial electrode pitches / R. Y. Kovalev, A. P. Nikitin, T. M. Naimushina // Chemistry, physics and mechanics of materials. – 2024. – № 3(42). – Pp. 61-71. (In Russ).

14. Kovalev, R. Yu. Comparative analysis of industrial samples of pitches and isolation of A and B fractions from them / R. Yu. Kovalev, O. M. Gavrilyuk, 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. (In Russ).

---

**Ковалев Родион Юрьевич**– канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Лаборатории термических превращений угля ФИЦ УУХ СО РАН

**Никитин Андрей Павлович**– канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Лаборатории термических превращений угля ФИЦ УУХ СО РАН

## **ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

**УДК 004.832**

### **НЕЙРОСЕТИ КАК ИНСТРУМЕНТ ПОДБОРА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ**

***В.С. Коновалова\*, Н.А. Ваганов, С.З. Раджабов***

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»,  
Российская Федерация, 153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т, д. 21*

*\*Адрес для переписки: Коновалова Виктория Сергеевна, e-mail: kotprotiv@yandex.ru*

Применение подходов, основанных на искусственных нейронных сетях, успешно используется для решения сложных задач в различных областях технических наук и инженерных разработок. Результаты этого исследования демонстрируют потенциал использования нейронных сетей для эффективного и точного подбора технологий антикоррозионной защиты. В данной работе использовались нейросети ChatGPT, Genie и Алиса для подбора покрытия для защиты стальной арматуры от коррозии посредством запросов. Нейросети ChatGPT и Genie в большинстве случаев дают общие ответы, перечисляя существующие методы защиты стальной арматуры от коррозии. Genie приводит различные методики для разных условий эксплуатации железобетона. Нейросеть Алиса дает короткий ответ, содержащий нужную информацию, но ответ не содержит полную технологию нанесения покрытия, что является желательным. При конкретизации запроса ChatGPT и Genie выдали процедуру нанесения покрытия на поверхность стальной арматуры, выбрав при этом эпоксидные покрытия. Заменив специалиста при подборе методов и технологий защиты материалов от коррозии нейросети не могут, они являются дополнительным средством подбора и обработки информации и требуют специализированных знаний для анализа предлагаемых решений.

**Ключевые слова:** нейросеть, искусственный интеллект, защита арматуры, защитное покрытие, антикоррозионная защита, покрытие для арматуры.

**NEURAL NETWORKS AS A TOOL FOR SELECTING PROTECTIVE COATINGS FOR  
STEEL REINFORCEMENT**

*V.S. Konovalova\*, N.A. Vaganov, S.Z. Radzhabov*

*Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo State Polytechnic  
University», av. Sheremetevskiy, 21, Ivanovo, 153000, Russian Federation*

*\*Corresponding author: Viktoriya S. Konovalova, E-mail: kotprotiv@yandex.ru*

The use of approaches based on artificial neural networks has been successfully used to solve complex problems in various fields of technical sciences and engineering developments. The results of this study demonstrate the potential of using neural networks for effective and accurate selection of anti-corrosion protection technologies. In this work, ChatGPT, Genie and Alice neural networks were used to select a coating to protect steel reinforcement from corrosion through queries. The ChatGPT and Genie neural networks in most cases provide general answers, listing existing methods of protecting steel reinforcement from corrosion. Genie provides different techniques for different operating conditions of reinforced concrete. The Alice neural network gives a short answer containing the necessary information, but the answer does not contain the full coating technology, which is desirable. When specifying the request, ChatGPT and Genie provided a coating procedure for the surface of steel reinforcement, while choosing epoxy coatings. Neural networks cannot replace a specialist in the selection of methods and technologies for protecting materials from corrosion, they are an additional means of selecting and processing information and require specialized knowledge to analyze the proposed solutions.

**Key words:** neural network, artificial intelligence, reinforcement protection, protective coating, anti-corrosion protection, reinforcement coating.

## **Введение**

Искусственный интеллект (ИИ) стал мощным инструментом в различных отраслях, в том числе в вопросах защиты материалов от коррозии. В контексте борьбы с коррозией ИИ может внести свой вклад несколькими способами. Используя передовые алгоритмы и аналитику данных, ИИ может помочь в сборе, анализе и интерпретации огромных объемов данных, связанных с коррозией



[1 – 3]. Он может обеспечить прогнозное моделирование, оценку рисков, обнаружение аномалий и системы поддержки принятия решений, которые повышают эффективность борьбы с коррозией. ИИ может оптимизировать стратегии технического обслуживания, сократить расходы и повысить общую целостность и безопасность аппаратов, конструкций и сооружений [4 – 7].

В разработке антикоррозионных систем и их оптимизации могут играть важную роль программы на основе искусственного интеллекта. Алгоритмы ИИ подбирают наиболее эффективные меры защиты от коррозии на основе анализа данных о механизме коррозионного процесса, условий эксплуатации и параметров материала [8 – 11]. Подбор нейросетями покрытий для защиты от коррозии, систем катодной защиты и различных ингибиторов коррозии проводится с учетом их экономической эффективности, совместимости с защищаемыми материалами и требуемой долговечностью. Искусственный интеллект оптимизирует количество ингибирующих добавок и технологии химических антикоррозионных обработок в зависимости от эффективности их действия [12, 13].

Применение алгоритмов искусственного интеллекта в системах мониторинга позволяет проводить непрерывную оценку эффективности применяемых для борьбы с коррозией мер [14 – 16]. Нейросети интегрируют в алгоритмы данные с датчиков и результаты проверок и на основе обработанной информации выявляют отклонения в работе систем катодной защиты, дефекты в покрытиях, аномалии в протекании коррозионных процессов. Таким образом, специалисты контролируют эффективность применяемых процедур и оперативно принимают меры по устранению нарушений в технологии антикоррозионной защиты.

ИИ может способствовать адаптивному управлению стратегиями защиты от коррозии, непрерывно анализируя поступающую информацию о механизмах и скорости коррозионных процессов и корректируя антикоррозионную методику при необходимости. Нейросетевые алгоритмы проводят мониторинг изменений в условиях эксплуатации изделий, выявляют отклонения в характере протекающих коррозионных процессов и в соответствии с этим надлежащим обра-

зом регулируют добавление ингибиторов коррозии, корректируют графики проведения ремонта и технического обслуживания контролируемых изделий и сооружений [7, 17]. При таком адаптивном управлении мерами защиты от коррозии обеспечивается эффективность и гибкость применяемых стратегий к изменениям различного характера.

Всесторонний и тщательный анализ всех необходимых данных для подбора антикоррозионных мер может быть обеспечен ИТ-системой, основанной на искусственной нейронной сети. Благодаря такому инструменту программирование процесса выбора системы нанесения покрытия может быть намного быстрее и точнее. Выбор системы покрытия для защиты от коррозии должен быть результатом полного технико-экономического анализа.

При таком расширении использования наблюдается растущая тенденция к неправильному применению методологий нейронных сетей, что ограничивает их потенциальную пользу. Центральное место в этой проблеме занимает использование чрезмерно сложных сетей, которые часто математически неопределимы, а также использование ограниченных данных для обучения и тестирования. Разработанная и верифицированная форма искусственной нейронной сети из 51 нейрона позволяет высокоэффективно решать задачу выбора типа органических защитных и декоративных покрытий [18].

### **Экспериментальная часть**

**Методика и материалы.** Текстовые запросы задавались трем нейросетям: ChatGPT, Genie и Алиса. Ниже приведено описание этих нейросетей.

ChatGPT – большая и популярная языковая модель. Её используют по всему миру, чтобы генерировать тексты, решать задачи и отвечать на различные вопросы. Производитель: OpenAI (Сан-Франциско, США). Офисы компании расположены по всему миру. Сферы использования: 1. Чат-боты и виртуальные помощники. 2. Образование. 3. Создание контента. 4. Языковой перевод. 5. Здравоохранение. Плюсы: быстрый ответ; легкость в использовании;

удобство; экономия времени и ресурсов. Минусы: ошибки и неточности; ограниченность знаний; необходимость постоянного обучения.

Genie – интерактивный искусственный интеллект. Эта нейросеть с легкостью дает ответ на все поставленные вопросы, приводя примеры, и указывает плюсы и минусы. Производитель: DeepMind, лаборатории искусственного интеллекта, принадлежащей компании Google (Лондон, Великобритания). Сферы использования: 1. Образование. 2. Медицина. 3. Бизнес. 4. Кинематограф. 5. Разработка игр. Плюсы: повышенная эффективность разработки; удобство; быстрый ответ; способность создавать интерактивные виртуальные миры; точные ответы с примерами. Минусы: необходимость постоянного обучения; ограниченность знаний.

Алиса – российская нейросеть. Алиса вошла в жизнь россиян, как «умная» станция, которая способна управлять домом. Со временем, Алису оптимизировали и обучили, и она стала полноценной нейросетью. Производитель: Яндекс (Москва, Россия). Сферы использования: 1. Поиск информации. 2. Генерация текстов. 3. Виртуальный помощник. Плюсы: навигация и помощь по внутренней сети Яндекс; быстрый ответ; не дает лишнюю и ненужную информацию. Минусы: неточные ответы; нуждается в постоянной оптимизации и обучении.

### **Результаты исследования**

Сначала нейросетям был дан запрос: «Подбери покрытие для защиты стальной арматуры в бетоне». Ниже приведены ответы нейросетей.

1. ChatGPT:



Защита стальной арматуры в бетоне от коррозии является важным аспектом обеспечения долговечности конструкций. Вот несколько типов покрытий и методов, которые могут быть использованы для защиты стальной арматуры:

1. **Цинковое покрытие:** - Гальванизация: Нанесение слоя цинка на стальную арматуру. Цинк обеспечивает катодную защиту, что помогает предотвратить коррозию.
  - Порошковая гальванизация: Более современный метод, который обеспечивает равномерное покрытие.
2. **Полимерные покрытия:**
  - Эпоксидные смолы: Обеспечивают отличную защиту от коррозии и механических повреждений. Эпоксидные покрытия обладают высокой адгезией к металлу и бетону.
  - Полиуретановые покрытия: Обладают хорошей устойчивостью к химическим воздействиям и механическим повреждениям.
  - Пластизолы: Эти покрытия обеспечивают хорошую защиту от коррозии и могут быть использованы в условиях высокой влажности.
3. **Бетонные добавки:**
  - **Коррозионные ингибиторы:** Добавление специальных химических веществ в бетон, которые замедляют коррозию арматуры.
  - **Водонепроницаемые добавки:** Уменьшают проницаемость бетона и, следовательно, доступ влаги и агрессивных веществ к арматуре.
4. **Нанесение антикоррозийных составов:**
  - **Антикоррозионные жидкости:** Специальные составы, которые наносятся на арматуру перед ее укладкой в бетон. Они создают защитный слой, предотвращая коррозию.
5. **Методы катодной защиты:**
  - **Импульсная катодная защита:** Использование внешнего источника тока для создания катодной защиты, что может значительно продлить срок службы арматуры.
6. **Нержавеющая сталь:**
  - Использование арматуры из нержавеющей стали, хотя и более дорогой вариант, обеспечивает высокую устойчивость к коррозии.
7. **Методы пассивации:**
  - Обработка арматуры специальными растворами, которые создают защитную пленку на поверхности стали.

При выборе метода защиты следует учитывать условия эксплуатации (влажность, наличие агрессивных химических веществ и т.д.), а также экономические аспекты. Комбинирование нескольких методов может обеспечить наилучший результат в защите арматуры от коррозии.

## 2. Genie:



Подбери покрытие для защиты стальной арматуры в бетоне



Выбор покрытия для защиты стальной арматуры в бетоне - это задача, требующая комплексного подхода, учитывая множество факторов.

### Основные факторы, влияющие на выбор покрытия:

#### 1. Условия эксплуатации:

1. **Агрессивность среды:** Кислотность, щелочность, наличие солей, влажность, температура.
2. **Воздействие циклов замораживания/оттаивания:** Влияет на образование трещин и проницаемость бетона.
3. **Механические нагрузки:** Вибрация, удары, динамические нагрузки.

#### 2. Тип бетона:

1. **Прочность бетона:** Влияет на защитный слой и возможность образования трещин.
2. **Проницаемость бетона:** Влияет на доступность агрессивных веществ к арматуре.

#### 3. Тип арматуры:

1. **Химический состав стали:** Влияет на стойкость к коррозии.
2. **Диаметр арматуры:** Влияет на возможность нанесения покрытия.
4. **Экономические факторы:** Цена покрытия, трудоемкость нанесения, долговечность.

### Типы покрытий для стальной арматуры:

#### 1. Оцинкованная арматура:

1. **Преимущества:** Простой и надежный способ защиты.
2. **Недостатки:** Ограниченная толщина покрытия, подверженность коррозии при повреждении.

#### 2. Эпоксидные покрытия:

1. **Преимущества:** Хорошая адгезия к стали, стойкость к агрессивным средам.
2. **Недостатки:** Низкая гибкость, склонность к растрескиванию при вибрации.

#### 3. Полимерные покрытия:

1. **Преимущества:** Высокая гибкость, стойкость к истиранию, устойчивость к агрессивным средам.
2. **Недостатки:** Высокая цена, не всегда совместимы с бетоном.

**4. Ингибиторы коррозии:**

1. **Преимущества:** Добавляются в бетон для замедления коррозии.
2. **Недостатки:** Не обеспечивают полную защиту, эффективность зависит от условий эксплуатации.

**5. Специальные покрытия:**

1. **Полимерцементные:** Сочетают свойства полимерных и цементных покрытий.
2. **Прочие:** Покрытия на основе силиконов, полиуретанов и других материалов, обеспечивающие специфические свойства.

**Рекомендации:**

1. **Проконсультируйтесь с профессионалами:** Архитектор, инженер-строитель, специалист по коррозионной защите могут помочь выбрать оптимальное покрытие для вашего проекта.
2. **Изучите техническую документацию:** Проверьте характеристики покрытия, условия нанесения, требования к бетону и арматуре.
3. **Проведите тестовые испытания:** Проведите испытания покрытия в лабораторных условиях, чтобы убедиться в его эффективности.
4. **Учитывайте экономические факторы:** Сравните цены, трудоемкость нанесения и срок службы разных покрытий.

**Пример:**

Для арматуры в бетоне, подверженном воздействию агрессивных сред (морской воздух, химические вещества) и циклам замораживания/оттаивания, рекомендуется использовать полимерное покрытие или покрытие на основе эпоксидных смол. Для арматуры в бетоне, используемом в условиях умеренного климата и без воздействия агрессивных сред, может быть достаточным оцинкованная арматура или эпоксидное покрытие.

**Важно:** Правильно выбранное покрытие существенно повышает долговечность бетонных конструкций, защищая арматуру от коррозии и увеличивая срок службы всей конструкции.

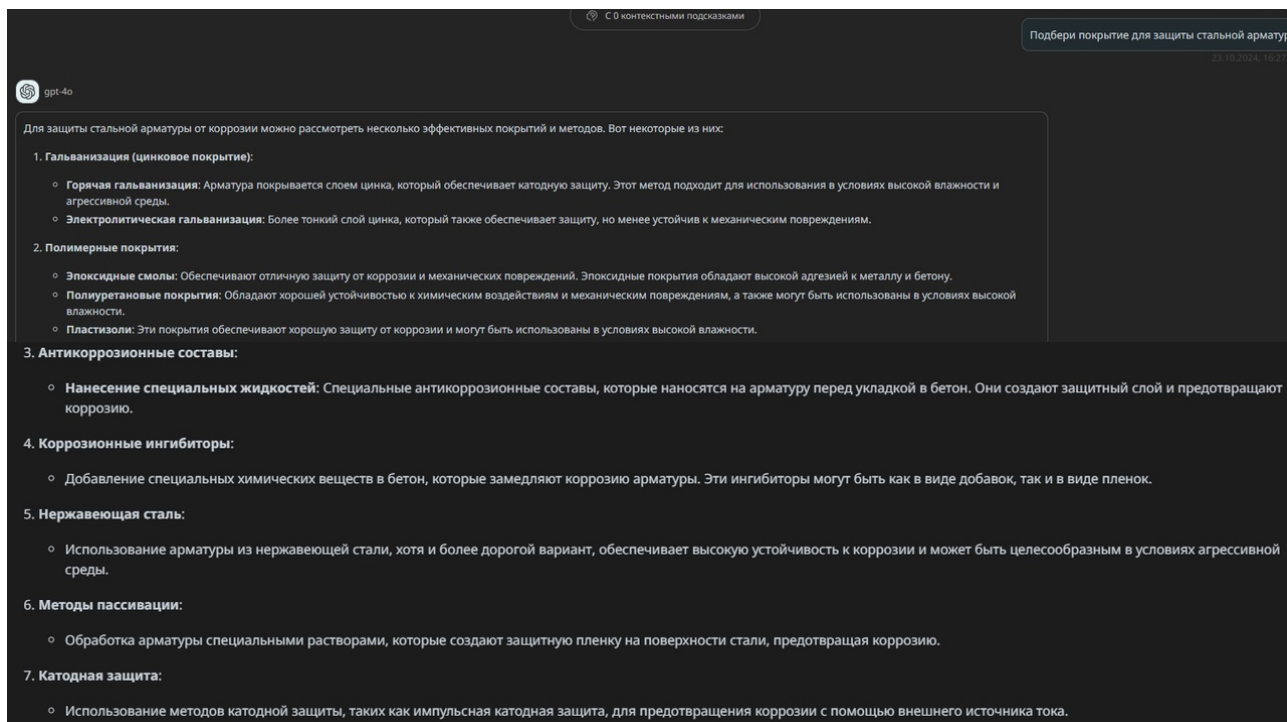
### 3. Алиса:

Для защиты стальной арматуры в бетоне можно использовать покрытия на основе дивинилстирольного термоэластопласта, шпатлёвки и эпоксидно-каменноугольного состава. Также для достижения изоляции закладных и соединительных деталей можно использовать металлические (цинковые или алюминиевые) покрытия.

Алиса привела достаточно четкий ответ, без «воды», просто способ решения. Genie хоть и дает общую информацию, но приводит примеры для разных условий эксплуатации изделия. А ChatGPT выдал просто материал о существующих способах защиты стальной арматуры в бетоне.

Далее запрос решили немного изменить: «Подбери покрытие для защиты стальной арматуры», чтобы посмотреть, поймут ли нейросети разницу в местонахождении арматуры. Это важно, поскольку сохранность арматуры в бетоне обеспечивается в течение достаточно длительного периода за счет щелочности поровой жидкости в структуре цементного камня. Но арматура может находиться и вне бетона, как вследствие разрушения бетонного покрытия, так и в результате конструкционных решений. Ответы нейросетей приведены ниже.

## 1. ChatGPT:



С 0 контекстными подсказками

Подбери покрытие для защиты стальной арматуры

23.10.2024, 16:27

gpt-4o

Для защиты стальной арматуры от коррозии можно рассмотреть несколько эффективных покрытий и методов. Вот некоторые из них:

- Гальванизация (цинковое покрытие):**
  - Горячая гальванизация: Арматура покрывается слоем цинка, который обеспечивает катодную защиту. Этот метод подходит для использования в условиях высокой влажности и агрессивной среды.
  - Электролитическая гальванизация: Более тонкий слой цинка, который также обеспечивает защиту, но менее устойчив к механическим повреждениям.
- Полимерные покрытия:**
  - Эпоксидные смолы: Обеспечивают отличную защиту от коррозии и механических повреждений. Эпоксидные покрытия обладают высокой адгезией к металлу и бетону.
  - Полиуретановые покрытия: Обладают хорошей устойчивостью к химическим воздействиям и механическим повреждениям, а также могут быть использованы в условиях высокой влажности.
  - Пластизоли: Эти покрытия обеспечивают хорошую защиту от коррозии и могут быть использованы в условиях высокой влажности.
- Антикоррозионные составы:**
  - Нанесение специальных жидкостей: Специальные антикоррозионные составы, которые наносятся на арматуру перед укладкой в бетон. Они создают защитный слой и предотвращают коррозию.
- Коррозионные ингибиторы:**
  - Добавление специальных химических веществ в бетон, которые замедляют коррозию арматуры. Эти ингибиторы могут быть как в виде добавок, так и в виде пленок.
- Нержавеющая сталь:**
  - Использование арматуры из нержавеющей стали, хотя и более дорогой вариант, обеспечивает высокую устойчивость к коррозии и может быть целесообразным в условиях агрессивной среды.
- Методы пассивации:**
  - Обработка арматуры специальными растворами, которые создают защитную пленку на поверхности стали, предотвращая коррозию.
- Катодная защита:**
  - Использование методов катодной защиты, таких как импульсная катодная защита, для предотвращения коррозии с помощью внешнего источника тока.

## 2. Genie:

You Подбери покрытие для защиты стальной арматуры

Хорошо, для того, чтобы подобрать наиболее подходящее покрытие для защиты стальной арматуры, давайте рассмотрим несколько вариантов с учетом разных условий эксплуатации:

- Арматура в бетоне, подверженная воздействию морской воды:**
  - Оптимальный вариант:** Полимерные покрытия на основе эпоксидных смол или полиуретана. Эти покрытия обладают отличной адгезией к стали, высокой стойкостью к коррозии, солям и морской воде.
  - Альтернативный вариант:** Оцинкованная сталь. Это экономичное решение, но в условиях морской воды она может быть менее эффективна.
- Арматура в бетоне, подверженная воздействию циклов замораживания/оттаивания:**
  - Оптимальный вариант:** Полимерные покрытия на основе эпоксидных смол или полиуретана с добавлением специальных присадок, повышающих гибкость и стойкость к циклам замораживания/оттаивания.
  - Альтернативный вариант:** Оцинкованная сталь с дополнительным защитным слоем из эпоксидного покрытия.



**3. Арматура в бетоне, подверженная воздействию химически агрессивных сред:**

1. **Оптимальный вариант:** Специальные покрытия, созданные с учетом конкретной химически агрессивной среды.
2. **Альтернативный вариант:** Эпоксидные покрытия с добавлением ингибиторов коррозии.

**4. Арматура в бетоне, используемая в умеренных условиях эксплуатации:**

1. **Оптимальный вариант:** Оцинкованная сталь. Это экономичное и достаточно эффективное решение в условиях умеренного климата.
2. **Альтернативный вариант:** Эпоксидные покрытия.

**Важно:**

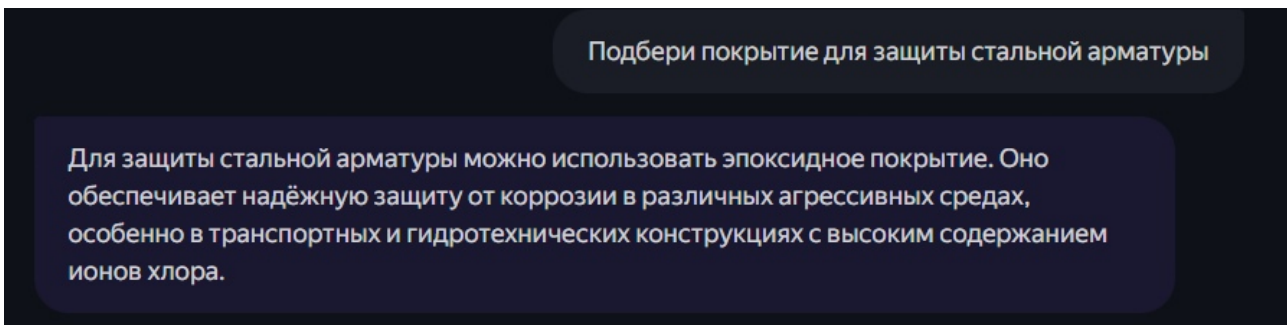
1. Всегда консультируйтесь с специалистами по коррозионной защите перед выбором покрытия.
2. Учитывайте условия эксплуатации арматуры, тип бетона, требования к покрытию и бюджет.

**Дополнительные рекомендации:**

1. Изучите техническую документацию на покрытия и проверьте их соответствие требованиям проекта.
2. Проведите тестовые испытания покрытий в лабораторных условиях, чтобы убедиться в их эффективности.
3. Учтите факторы эстетики, если покрытие будет видно.

**Правильно выбранное покрытие обеспечит долговечность стальной арматуры и защитит ее от коррозии.**

3. Алиса:



Ответ нейросети ChatGPT был точно таким же. Ответ Genie содержал примеры покрытий для нескольких условий эксплуатации железобетона, подразумевалось нахождение арматуры в бетоне, чего в запросе указано не было. Алиса снова дала короткий, но достаточно емкий ответ.

С целью получения конкретной технологии и методики получения защитного покрытия на поверхности стальной арматуры запрос нейросетям был сформулирован так: «Подбери состав защитного покрытия для стальной арматуры». Ответы нейросетей приведены ниже.

1. ChatGPT:

Подбери состав защитного покрытия для стальной арматуры  
23.10.2024, 16:58:29

gpt-4o

Для защиты стальной арматуры от коррозии можно использовать различные составы защитных покрытий. Вот несколько рекомендаций по выбору составов:


- 1. Эпоксидные покрытия**
  - **Состав:** Эпоксидные смолы, отвердители, наполнители.
  - **Преимущества:** Высокая адгезия, устойчивость к химическим воздействиям, отличные механические свойства.
  - **Применение:** Наносится в несколько слоев для достижения необходимой толщины.
- 2. Полиуретановые покрытия**
  - **Состав:** Полиуретановые смолы, отвердители, добавки для улучшения адгезии и устойчивости к УФ-излучению.
  - **Преимущества:** Высокая эластичность, стойкость к механическим повреждениям и химическим веществам.
  - **Применение:** Подходит для защиты в условиях высокой влажности и агрессивной среды.
- 3. Полимерные композиты**
  - **Состав:** Полимерные смолы (например, винилэфирные), армирующие волокна, добавки для улучшения свойств.
  - **Преимущества:** Отличная прочность, устойчивость к коррозии и механическим повреждениям.
  - **Применение:** Может использоваться в условиях, требующих высокой прочности и долговечности.
- 4. Цинковые покрытия**
  - **Горячая гальванизация:** Цинк, который наносится на арматуру путем погружения в расплавленный металл.
  - **Электролитическая гальванизация:** Цинковый слой, получаемый с помощью электрохимического процесса.
  - **Преимущества:** Обеспечивает катодную защиту, предотвращая коррозию.
- 5. Антикоррозионные составы**
  - **Состав:** Смеси на основе органических и неорганических соединений, ингибиторы коррозии, растворители.
  - **Преимущества:** Создают защитный слой на поверхности стали, предотвращая коррозию.
  - **Применение:** Наносятся перед укладкой арматуры в бетон.
- 6. Наночастицы и покрытия на основе нанотехнологий**
  - **Состав:** Наночастицы оксидов, силиконовые или фторполимерные соединения.
  - **Преимущества:** Высокая прочность и стойкость к коррозии, а также возможность создания очень тонких слоев.
  - **Применение:** Подходят для высоких требований к долговечности и устойчивости.

**Рекомендации по применению**

- Перед нанесением любого защитного покрытия необходимо тщательно очистить арматуру от ржавчины, грязи и масел.
- Подготовка поверхности (шлифовка, пескоструйная обработка) может улучшить адгезию покрытия.
- Следуйте инструкциям производителя по нанесению и сушке покрытия для достижения наилучших результатов.

Выбор состава защитного покрытия зависит от условий эксплуатации, бюджета и требований к долговечности конструкции. Комбинирование различных методов может обеспечить дополнительную защиту.

## 2. Genie:

 Подбери состав защитного покрытия для стальной арматуры

 Выбор состава защитного покрытия для стальной арматуры зависит от многих факторов, включая:

- 1. Условия эксплуатации:** Агрессивность среды (кислотность, щелочность, влажность), температура, циклы замораживания/оттаивания, механические нагрузки (вибрация, удары).
- 2. Тип арматуры:** Химический состав стали (углеродистая, нержавеющая), диаметр арматуры.
- 3. Требования к покрытию:** Стойкость к коррозии, адгезия к стали, гибкость, прочность, устойчивость к химическим веществам, долговечность, цена.

**Вот несколько вариантов составов покрытий для стальной арматуры, в зависимости от условий эксплуатации:**

### 1. Арматура в бетоне, подверженная воздействию морской воды:

- 1. Эпоксидное покрытие:** Состоит из эпоксидной смолы, отвердителя и пигмента. Отличается хорошей адгезией к стали, высокой стойкостью к коррозии, солям и морской воде.
- 2. Полиуретановое покрытие:** Состоит из полиуретановой смолы, отвердителя и пигмента. Обладает высокой гибкостью, прочностью и устойчивостью к истиранию.



**2. Арматура в бетоне, подверженная воздействию циклов замораживания/оттаивания:**

1. **Полимерцементное покрытие:** Сочетает свойства полимерных и цементных покрытий, обеспечивая высокую прочность и устойчивость к циклам замораживания/оттаивания.
2. **Эпоксидное покрытие с модификаторами:** Добавление модификаторов в эпоксидное покрытие повышает его гибкость и снижает риск растрескивания при циклах замораживания/оттаивания.

**3. Арматура в бетоне, подверженная воздействию химически агрессивных сред:**

1. **Специальные покрытия на основе поливинилхлорида (ПВХ) или фторполимеров:** Обладают высокой химической стойкостью и устойчивостью к воздействию различных химических веществ.
2. **Эпоксидные покрытия с добавками ингибиторов коррозии:** Ингибиторы замедляют процесс коррозии и повышают защиту от химической агрессии.

**4. Арматура в бетоне, используемая в умеренных условиях эксплуатации:**

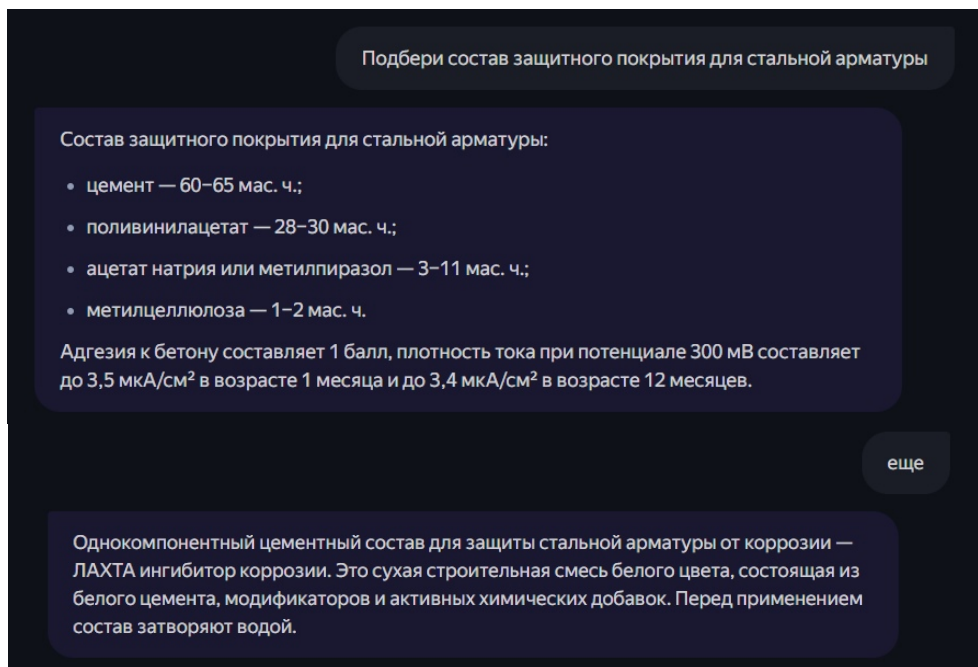
1. **Оцинкованная сталь:** Не требует дополнительного покрытия, но может быть недостаточно эффективна в условиях агрессивной среды.
2. **Эпоксидные покрытия:** Доступный и эффективный вариант для защиты от коррозии в умеренных условиях.

**Дополнительные рекомендации:**

1. **Проконсультируйтесь с специалистами по коррозионной защите** для получения более детальных рекомендаций по выбору состава покрытия для конкретных условий эксплуатации.
2. **Изучите техническую документацию** на выбранное покрытие, чтобы убедиться в его соответствии требованиям проекта.
3. **Проведите тестовые испытания** покрытия в лабораторных условиях, чтобы оценить его эффективность.

**Важно:** Правильно выбранное покрытие обеспечит долговечность стальной арматуры и защитит ее от коррозии, что повысит надежность и долговечность всей конструкции.

### 3. Алиса:



Ответ ChatGPT по-прежнему содержит общую информацию. Без конкретики. Ответ Genie практически идентичен предыдущему. Алиса приводит тех-

нологию, но ее ответ привязан к бетонному покрытию, а подразумевается не оно.

Следующий запрос: «Дай конкретную методику получения защитного покрытия на стальной арматуре». Ответы нейросетей даны ниже.

## 1. ChatGPT:

Вот методика получения защитного покрытия на стальной арматуре с использованием эпоксидного покрытия, одного из наиболее распространенных и эффективных методов защиты от коррозии.

### Методика получения эпоксидного покрытия на стальной арматуре

Необходимые материалы и инструменты:

1. Эпоксидная смола (основа и отвердитель).
2. Растворитель (если требуется для разбавления).
3. Антикоррозионный грунт (по желанию, для улучшения адгезии).
4. Шлифовальные инструменты (абразивные диски, наждачная бумага).
5. Оборудование для очистки (пескоструйный аппарат или щетки).
6. Респиратор и защитные очки (для защиты при работе с химикатами).
7. Кисти или распылительное оборудование (для нанесения покрытия).
8. Сушильная камера или место с хорошей вентиляцией.

1. Подготовка поверхности:

- **Очистка:** Удалите всю ржавчину, грязь и масла с поверхности арматуры. Для этого можно использовать пескоструйную обработку С 0 контекстными подсказками или механическую очистку.
- **Шлифовка:** Обработайте поверхность арматуры наждачной бумагой (грубая зернистость 80-120) для создания шероховатости, что улучшит адгезию покрытия.

2. Грунтование (по желанию):

- Нанесите антикоррозионный грунт, если это предусмотрено технологией. Это поможет улучшить адгезию эпоксидного покрытия к металлу.

3. Приготовление эпоксидного покрытия:

- Смешайте эпоксидную смолу с отвердителем в соответствии с инструкциями производителя. Обычно соотношение указано на упаковке (например, 2:1 по весу или объему).
- Если необходимо, добавьте растворитель для достижения нужной консистенции.

4. Нанесение покрытия:

- Используйте кисть, валик или распылитель для равномерного нанесения эпоксидного покрытия на подготовленную арматуру.
- Наносите покрытие в несколько слоев (обычно 2-3 слоя), давая каждому слою высохнуть перед нанесением следующего (время высыхания указано в инструкции к покрытию).

5. Сушка:

- Поместите арматуру в сушильную камеру или в хорошо проветриваемое помещение. Убедитесь, что температура и влажность соответствуют рекомендациям производителя.
- Время полного высыхания покрытия может варьироваться в зависимости от условий и типа эпоксидной смолы (обычно от 24 до 72 часов).

7. Заключительная обработка:

- После полного высыхания можно провести дополнительную шлифовку для достижения гладкости поверхности, если это необходимо.

### Заключение

Эта методика обеспечивает надежную защиту стальной арматуры от коррозии с использованием эпоксидного покрытия. Важно следовать инструкциям производителя и соблюдать технику безопасности при работе с химическими веществами.

## 2. Genie:

### Методика получения эпоксидного покрытия:

#### 1. Подготовка поверхности:

1. **Очистка:** Поверхность арматуры необходимо тщательно очистить от ржавчины, грязи, жира и других загрязнений. Для этого можно использовать механические способы (пескоструйная обработка, дробеструйная обработка), химические способы (травильные растворы) или комбинированные способы.
2. **Шлифовка:** После очистки поверхность арматуры шлифуют для удаления острых краев и улучшения адгезии покрытия.

#### 2. Нанесение грунтовок:

1. **Выбор грунтовок:** Необходимо использовать специальную грунтовку, совместимую с эпоксидным покрытием и обеспечивающую хорошую адгезию к стали.
2. **Нанесение:** Грунтовку наносят на подготовленную поверхность арматуры кистью, валиком или распылением. Количество слоев и время высыхания зависит от типа грунтовки и условий эксплуатации.

#### 3. Нанесение эпоксидного покрытия:

1. **Выбор эпоксидного покрытия:** Существует широкий выбор эпоксидных покрытий с разными характеристиками: цвет, толщина, стойкость к коррозии, температурный диапазон.
2. **Подготовка эпоксидного покрытия:** Перед нанесением эпоксидное покрытие необходимо тщательно перемешать, чтобы обеспечить однородность и улучшить сцепление с грунтовкой.
3. **Нанесение:** Эпоксидное покрытие наносят на грунтовку кистью, валиком или распылением. Количество слоев и время высыхания зависит от типа покрытия и условий эксплуатации.

**4. Сушка:**

1. **Температура:** Для полного высыхания эпоксидного покрытия необходимо обеспечить определенную температуру и влажность. Обычно это происходит в течение 24-48 часов при комнатной температуре.
2. **Влажность:** Помещение, в котором сушат арматуру, должно быть сухим и хорошо проветриваемым.

**Важно:**

1. **Соблюдайте инструкции производителя:** Всегда используйте эпоксидные покрытия и грунтовки, соответствующие условиям эксплуатации и требованиям проекта.
2. **Обеспечьте качественную подготовку поверхности:** От качества подготовки поверхности зависит прочность и долговечность покрытия.
3. **Тщательно наносите покрытие:** Следуйте рекомендациям производителя по количеству слоев и времени высыхания.

**Дополнительные рекомендации:**

1. Для улучшения адгезии покрытия к стали можно использовать специальные адгезионные праймеры.
2. Для защиты покрытия от механических повреждений можно использовать защитный слой из полиэтиленовой пленки или бумаги.

**Применение эпоксидного покрытия на арматуре:**

1. Защита арматуры в бетоне от коррозии в условиях воздействия агрессивных сред (морская вода, химические вещества) и циклов замораживания/оттаивания.
2. Защита арматуры в металлических конструкциях, подверженных коррозии.

**Преимущества эпоксидного покрытия:**

1. Высокая стойкость к коррозии.
2. Хорошая адгезия к стали.
3. Долговечность.
4. Стойкость к химическим веществам.

**Недостатки эпоксидного покрытия:**

1. Относительно высокая цена.
2. Необходимость тщательной подготовки поверхности.
3. Необходимость соблюдения температурных условий при нанесении и сушке.

**Важно:** Выбор конкретного вида покрытия и метода его нанесения зависит от условий эксплуатации арматуры и требований проекта. Проконсультируйтесь с специалистами по коррозионной защите для получения более детальной информации.

**3. Алиса:**

дай конкретную методику получения защитного покрытия на стальной арматуре

Конкретная методика получения защитного покрытия на стальной арматуре включает следующие этапы:

1. Подготовка поверхности арматуры: очистка от загрязнений, ржавчины и окислов с помощью пескоструйной обработки или механической очистки.
2. Нанесение защитного покрытия: выбор подходящего метода в зависимости от требований к защите и условий эксплуатации. Возможные методы включают горячее цинкование, гальваническое цинкование, металлизационное напыление, диффузионное цинкование, лакокрасочные покрытия, полимерные покрытия и другие.
3. Контроль качества покрытия: проверка толщины, адгезии, прочности и других параметров покрытия для обеспечения его долговечности и надёжности.
4. Монтаж и эксплуатация: установка обработанной арматуры в соответствии с проектными требованиями и строительными нормами, обеспечение правильной эксплуатации и обслуживания для продления срока службы защитного покрытия.

В этом случае Алиса не дала четкого ответа. А другие две нейросети сконцентрировались на эпоксидном покрытии. ChatGPT дала конкретную последовательность действий, даже указал зернистость наждачной бумаги. Genie привела общую последовательность действий при нанесении на стальную арматуру эпоксидного покрытия.

### **Заключение**

Нейросети чаще всего дают общую информацию в области антикоррозионной защиты, не совсем корректно интерпретируют запросы и для получения четкого ответа нужно задавать уточняющие параметры. Например, стоит указывать условия эксплуатации изделий, состав материалов, характеристики сред. Нейросети могут выступать в качестве вспомогательного инструмента при подборе средств и методов защиты от коррозии, но требуются определенные знания для понимания корректности ответов нейросетей и возможности практического применения предлагаемых технологий.

### Список литературы

1. Румановский И.Г., Никитин Н.А., Душкина А.А. Применение технологии нейросетевого моделирования для прогнозирования коррозии трубопроводов // Вестник ТОГУ. 2024. № 1 (72). С. 59–72.
2. Еникеев М.Р., Еникеева Л.В., Малеева М.А. Машинное обучение в задаче распознавания питтинговой коррозии на поверхности алюминия // Информационные технологии и нанотехнологии: сборник трудов IV Международной конференции и молодежной школы (ИТНТ-2018). Самара: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, 2018. С. 2445–2451.
3. Imran M.M.H., Jamaludin S., Ayob A.F.M., et al. Application of Artificial Intelligence in Marine Corrosion Prediction and Detection // Journal of Marine Science and Engineering. 2023. V. 11. Issue 2. Article no. 256.
4. Coelho L.B., Zhang D., Van Ingelgem Y., et al. Reviewing machine learning of corrosion prediction in a data-oriented perspective // npj Materials Degradation. 2022. V. 6. Article no. 8.
5. Kamrunnahar Mst, Urquidi-Macdonald M. Prediction of corrosion behavior using neural network as a data mining tool // Corrosion Science. 2010. V. 52. Issue 3. P. 669–677.
6. Ossai C.I. A Data-Driven Machine Learning Approach for Corrosion Risk Assessment—A Comparative Study // Big Data and Cognitive Computing. 2019. V. 3. N. 2. Article no. 28.
7. Kumari P., Lavanya M. Optimization Strategies for Corrosion Management in Industries with Artificial Neural Network and Response Surface Technology: A Comprehensive Review // Journal of Bio- and Tribo-Corrosion. 2024. V. 10. Article no. 59.
8. Жучков К.Н., Завьялов А.П., Оводкова К.В. и др. Исследование точностных характеристик и сходимости методов прогнозирования появления дефектов на трубопроводе с использованием искусственного интеллекта // Труды



Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. 2023. № 4 (313). С. 104–117.

9. Хлыбов А.А., Кабалдин Ю.Г., Аносов М.С. и др. Оценка поврежденности металла с использованием неразрушающего контроля и подходов искусственного интеллекта // Тенденции развития науки и образования. 2021. № 76–1. С. 122–125.

10. Anadebe V.C., Chukwuike V.I., Okoye C.C., et al. Artificial Intelligence and Machine Learning in Corrosion Research // Handbook of Research on Corrosion Sciences and Engineering / Y.El Kacimi, L. Guo (Eds.). Hershey, PA, IGI Global, 2023. P. 1–23.

11. Uruchurtu-Chavarin J., Malo-Tamayo J.M., Hernandez-Perez J.A. Artificial Intelligence for the Assessment on the Corrosion Conditions Diagnosis of Transmission Line Tower Foundations // Recent Patents on Corrosion Science. 2012. V. 2. Issue 2. P. 98–111.

12. Ebenso E.E., Verma C., Olasunkanmi L.O., et al. Molecular modelling of compounds used for corrosion inhibition studies: a review // Physical Chemistry Chemical Physics. 2021. V. 23. P. 19987–20027.

13. Kaya S., Siddique F., Isin D.O., et al. Inhibition performances of new pyrazole derivatives against the corrosion of C38 steel in acidic medium: Computational study // Results in Surfaces and Interfaces. 2024. V. 14. Article ID 100184.

14. Монахов А.Н., Кузнецов А.К., Монахова М.А. Опыт применения датчиков коррозии в системах коррозионного мониторинга // Экспозиция Нефть Газ. 2015. № 2 (41). С. 46–49.

15. Patel J.N., Chang A., Shahbazbegian H., et al. Adaptive Corrosion Protection System Using Continuous Corrosion Measurement, Parameter Extraction, and Corrective Loop // International Journal of Corrosion. 2016. V. 2016. P. 1–11.

16. Prosek T., Le Bozec N., Thierry D. Application of automated corrosion sensors for monitoring the rate of corrosion during accelerated corrosion tests // Materials and Corrosion. 2014. V. 65. Issue 5. P. 448–456.

17. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Дементенко А.В. Информационно-моделирующая система защиты оборудования от коррозии // Программные продукты и системы. 2016. № 1 (113). С. 120–125.

18. Popko A., Gauda K. Application of artificial neural network in the process of selection of organic coatings // Informatyka, Automatyka, Pomiary W Gospodarce I Ochronie Środowiska. 2019. V. 9. N. 4. P. 18–21.

### References

1. Rumanovski I.G., Nikitin N.A, Dushkina A.A. [Application of Neural Network Modeling Technology for Pipeline Corrosion Prediction]. Bulletin of PNU, 2024, no. 1 (72), pp. 59-72. (In Russian)

2. Enikeev M.R., Enikeeva L.V., Maleeva M.A. [Machine learning in the problem of recognition of pitting corrosion on aluminum surfaces]. Informacionnye tekhnologii i nanotekhnologii: sbornik trudov IV Mezhdunarodnoj konferencii i molodezhnoj shkoly (ITNT-2018) [Information Technologies and Nanotechnology: proceedings of the IV International Conference and Youth School (ITNT-2018)]. Samara, Samara National Research University, 2018, pp. 2445-2451. (In Russian)

3. Imran M.M.H., Jamaludin S., Ayob A.F.M., et al. [Application of Artificial Intelligence in Marine Corrosion Prediction and Detection]. Journal of Marine Science and Engineering, 2023, vol. 11, issue 2, article no. 256. doi: 10.3390/jmse11020256

4. Coelho L.B., Zhang D., Van Ingelgem Y., et al. [Reviewing machine learning of corrosion prediction in a data-oriented perspective]. npj Materials Degradation, 2022, vol. 6, article no. 8. doi: 10.1038/s41529-022-00218-4

5. Kamrunnahar Mst, Urquidi-Macdonald M. [Prediction of corrosion behavior using neural network as a data mining tool]. Corrosion Science, 2010, vol. 52, issue 3, pp. 669-677. doi: 10.1016/j.corsci.2009.10.024

6. Ossai C.I. [A Data-Driven Machine Learning Approach for Corrosion Risk Assessment—A Comparative Study]. Big Data and Cognitive Computing, 2019, vol. 3, no. 2, article no. 28. doi: 10.3390/bdcc3020028

7. Kumari P., Lavanya M. [Optimization Strategies for Corrosion Management in Industries with Artificial Neural Network and Response Surface Technology: A Comprehensive Review]. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2024, vol. 10, article no. 59. doi: 10.1007/s40735-024-00863-z

8. Zhuchkov K.N., Zavyalov A.P., Ovodkova K.V, et al. [Investigation of accuracy characteristics and convergence of methods for predicting occurrence of defects in pipeline using artificial intelligence]. *Trudy rossijskogo gosudarstvennogo universiteta nefti i gaza imeni I.M. Gubkina [Proceedings of Gubkin University]*, 2023, no. 4 (313), pp. 104-117. doi: 10.33285/2073-9028-2023-4(313)-104-117 (In Russian)

9. Hlybov A.A., Kabaldin YU.G., Anosov M.S., et al. [Ocenka povrezhdennosti metalla s ispol'zovaniem nerazrushayushchego kontrolya i podhodov iskusstvennogo intellekta]. *Tendencii razvitiya nauki i obrazovaniya*, 2021, no. 76-1, pp. 122-125. doi: 10.18411/lj-08-2021-27 (In Russian)

10. Anadebe V.C., Chukwuike V.I., Okoye C.C., et al. [Artificial Intelligence and Machine Learning in Corrosion Research]. *Handbook of Research on Corrosion Sciences and Engineering*, Y.El Kacimi, L. Guo (Eds.). Hershey, PA, IGI Global, 2023, pp. 1-23. doi: 10.4018/978-1-6684-7689-5.ch001

11. Uruchurtu-Chavarin J., Malo-Tamayo J.M., Hernandez-Perez J.A. [Artificial Intelligence for the Assessment on the Corrosion Conditions Diagnosis of Transmission Line Tower Foundations]. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2012, vol. 2, issue 2, pp. 98-111. doi: 10.2174/2210683911202020098

12. Ebenso E.E., Verma C., Olasunkanmi L.O., et al. [Molecular modelling of compounds used for corrosion inhibition studies: a review]. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2021, vol. 23, pp. 19987-20027. doi: 10.1039/D1CP00244A

13. Kaya S., Siddique F., Isin D.O., et al. [Inhibition performances of new pyrazole derivatives against the corrosion of C38 steel in acidic medium: Computational study]. *Results in Surfaces and Interfaces*, 2024, vol. 14, article ID 100184. doi: 10.1016/j.rsurfi.2024.100184



14. Monakhov A.N., Kuznetsov A.K., Monakhova M.A. [Experience of using corrosion sensors in corrosion monitoring systems]. *Ekspozitsiya Neft' Gaz* [Exposition Oil Gas], 2015, no. 2 (41), pp. 46-49. (In Russian)

15. Patel J.N., Chang A., Shahbazbegian H., et al. [Adaptive Corrosion Protection System Using Continuous Corrosion Measurement, Parameter Extraction, and Corrective Loop]. *International Journal of Corrosion*, 2016, vol. 2016, pp. 1-11. doi: 10.1155/2016/9679134

16. Prosek T., Le Bozec N., Thierry D. [Application of automated corrosion sensors for monitoring the rate of corrosion during accelerated corrosion tests]. *Materials and Corrosion*, 2014, vol. 65, issue 5, pp. 448-456. doi: 10.1002/maco.201206655

17. Egorov A.F., Savitskaya T.V., Dementienko A.V. [The information modeling system of corrosion protection of equipment]. *Software & Systems*, 2016, no. 1 (113), pp. 120-125. doi: 10.15827/0236-235X.113.120-125 (In Russian)

18. Popko A., Gauda K. [Application of artificial neural network in the process of selection of organic coatings]. *Informatyka, Automatyka, Pomiarы W Gospodarce I Ochronie Środowiska*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 18-21. doi: 10.35784/IAPGOS.63

---

**Коновалова Виктория Сергеевна** – д-р техн. наук, доцент, доцент кафедры естественных наук и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»

**Ваганов Никита Андреевич** – магистрант кафедры естественных наук и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»

**Раджабов Собирджон Зоирхонович** – магистрант кафедры естественных наук и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ  
ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ  
БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

*А.И. Отченашенко<sup>1\*</sup>, В.В. Корнеева<sup>2</sup>, И.С. Чернышев<sup>3</sup>, У.В. Алексеенко<sup>4</sup>*

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (Московский инженерно-физический институт), Российская Федерация,*

*115409, г. Москва, Каширское ш., д. 31*

<sup>2</sup> *Воронежский государственный технический университет, Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84*

<sup>3</sup> *Воронежский государственный университет, Российская Федерация, 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1*

<sup>4</sup> *Московский государственный технический университет им Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5*

*\*Адрес для переписки: Отченашенко Александр Иванович, E-mail: [alot.zte@gmail.com](mailto:alot.zte@gmail.com)*

Данная работа посвящена применению методов машинного обучения для прогнозирования коррозионного поведения покрытых с помощью метода плазменного электролитического оксидирования (PEO) магниевых сплавов с различными микроструктурами в условиях *in vitro*. Наборы данных были сгенерированы с помощью фазово-полевого моделирования питтинговой коррозии. Анализ эффективности показал, что физически обоснованная сверточная нейронная сеть (CNN) превосходит обычную CNN в прогнозировании кривой коррозии. Соответствие между прогнозами машинного обучения и эталонными данными указывает на прогностическую эффективность используемой архитектуры энкодер-декодер независимо от вариаций микроструктур. Более того, время вычислений сократилось на 4-6 порядков по сравнению с фазово-полевым моделированием. Результаты вычислений демонстрируют, что подход на основе машинного обучения является многообещающей альтернативой

традиционным методам моделирования для прогнозирования питтинговой коррозии магниевых сплавов.

**Ключевые слова:** магниевые сплавы, питтинговая коррозия, прогнозирование коррозии, машинное обучение, сверточные нейронные сети, плазменное электролитическое оксидирование.

## **APPLICATION OF MACHINE LEARNING METHODS TO PREDICT THE CORROSION BEHAVIOR OF BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOYS**

**A.I. Otchenashenko<sup>1\*</sup>, V.V. Korneeva<sup>2</sup>, I.S. Chernyshev<sup>3</sup>, U.V. Alekseenko<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*National Research Nuclear University "MEPhI" (Moscow Engineering Physics Institute), Russian Federation, 115409, Moscow, Kashirskoe sh., 31*

<sup>2</sup>*Voronezh State Technical University, Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktabria, 84*

<sup>3</sup>*Voronezh State University, Russian Federation, 394018, Voronezh, Universitetskaya Square, 1*

<sup>4</sup>*Bauman Moscow State Technical University, Russian Federation, 105005, Moscow, 2nd Baumanskaya str., 5*

*\*Corresponding author: Alexander I. Otchenashenko, E-mail: [alot.zte@gmail.com](mailto:alot.zte@gmail.com)*

This work is devoted to the application of machine learning methods to predict the corrosion behavior of magnesium alloys coated with the method of plasma electrolytic oxidation (PEO) with various microstructures under in vitro conditions. The data sets were generated using phase-field modeling of pitting corrosion. The efficiency analysis showed that a physically based convolutional neural network (CNN) is superior to a conventional CNN in predicting the corrosion curve. The correspondence between machine learning predictions and reference data indicates the predictive effectiveness of the encoder-decoder architecture used, regardless of microstructure variations. Moreover, the calculation time was reduced by 4-6 orders of magnitude compared to phase-field modeling. The results of the calculations demonstrate that the machine learning approach is a promising alternative to traditional modeling methods for predicting pitting corrosion of magnesium alloys.

**Key words:** magnesium alloys, pitting corrosion, corrosion prediction, machine learning, convolutional neural networks, plasma electrolytic oxidation.

## **Введение**

Биоразлагаемые магниевые сплавы в течение последних 10-15 лет привлекают значительное внимание исследователей как перспективные материалы для временных ортопедических имплантатов [1, 2]. Интенсивные исследования в этой области начались примерно с 2006 года и сейчас продолжают активно развиваться [3]. Способность этих сплавов растворяться в организме человека устраняет необходимость повторного хирургического вмешательства для удаления имплантата. Кроме того, механические свойства магниевых сплавов близки к свойствам костной ткани, что помогает снизить эффект экранирования напряжений в процессе заживления костей [1]. Стоит отметить, что применение искусственного интеллекта в поиске новых материалов, в том числе биodeградируемых сплавов, открывает новые перспективы в этой области исследований [4].

Однако высокая скорость коррозии магниевых имплантатов в физиологической среде представляет серьезную проблему, так как может привести к преждевременной потере механической стабильности [5]. Для контроля скорости деградации широко применяется метод плазменного электролитического оксидирования (PEO), который формирует на поверхности сплава защитное покрытие [2]. Эффективность этого метода во многом зависит от микроструктуры получаемого покрытия, что обуславливает необходимость точного количественного описания взаимосвязи между параметрами микроструктуры PEO-покрытий и коррозионным поведением таких магниевых сплавов [5, 6].

Традиционные методы численного моделирования, такие как метод конечных элементов (МКЭ) и метод фазового поля, позволяют симулировать процесс питтинговой коррозии, но требуют значительных вычислительных ресурсов [7, 8]. В последнее время методы машинного обучения, в частности сверточные нейронные сети (CNN), показали высокую эффективность в реше-

нии различных инженерных и научных задач, включая предсказание возможных свойств материалов [9, 10, 11].

Настоящая работа представляет новый подход к прогнозированию коррозионного поведения магниевых сплавов, объединяющий преимущества фазово-полевого моделирования и машинного обучения [12].

Целью исследования является разработка и оценка эффективности моделей машинного обучения для быстрого и высокоточного предсказания кривых коррозии в зависимости от параметров микроструктуры РЕО-покрытий. Предложенный подход призван значительно сократить время вычислений по сравнению с традиционными методами моделирования, сохраняя при этом высокую точность прогнозов.

### Материалы и методы

*Фазово-полевая модель питтинговой коррозии.* Для моделирования процесса питтинговой коррозии магниевых сплавов с РЕО-покрытиями была использована фазово-полевая модель. В этой модели вспомогательное поле  $\phi$  используется для аппроксимации интерфейса, где  $\phi = 0$  обозначает продукты коррозии и электролит, а  $\phi = 1$  – металл. Эволюция интерфейса аппроксимируется путем оценки распределения  $\phi$ .

Общая энергия системы выражается как:

$$F = \int_V f_0(c^*, \phi) + f_{int}(\nabla c^*, \phi, \nabla \phi) dv \quad (1)$$

где  $f_0(c^*, \phi)$  – плотность свободной энергии, а  $f_{int}(\nabla c^*, \phi, \nabla \phi)$  – энергия границы раздела фаз.

Уравнения выводятся путем минимизации энергии  $F$ , используя принцип наименьшего действия:

$$\frac{\partial \phi(x,t)}{\partial t} = -L_\phi \left[ \frac{\partial(f_0 + f_{int})}{\partial \phi} - \alpha_\phi \Delta \phi \right] \quad (2)$$

$$\frac{\partial c^*(x,t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ M_c \nabla \left( \frac{\partial f_0}{\partial c^*} \right) \right] \quad (3)$$

где  $L_\phi$  – параметр, определяющий кинетику границы раздела фаз, а  $M_c$  – коэффициент диффузии.

*Генерация базы данных.* Для создания обучающего набора данных были сгенерированы изображения микроструктур РЕО-покрытий с использованием алгоритма равномерного распределения. Каждое изображение представляло область микроструктуры размером 32 мкм × 210 мкм. Толщина покрытия варьировалась в диапазоне от 15 до 30 мкм, а длина начальной трещины в пассивной пленке – от 5 до 150 мкм. Пористость  $\gamma$  генерировалась в диапазоне от 0 до 30%, а поры диаметром от 1 до 3 мкм располагались в случайных позициях.

Всего было создано 2600 различных микроструктур и соответствующих им кривых коррозии и интерфейсов. Набор данных был разделен на обучающую и тестовую выборки в соотношении 4:1.

*Архитектура нейронных сетей.* Для прогнозирования кривых коррозии были разработаны две архитектуры CNN: обычная CNN и физически обоснованная CNN. Обычная CNN состоит из серии сверточных слоев и слоев подвыборки, за которыми следует полносвязная нейронная сеть. Физически обоснованная CNN дополнительно включает параметры микроструктуры (толщина покрытия, пористость и длина трещины пассивной пленки) в плотный слой полносвязной сети.

Обе модели CNN были реализованы и обучены с использованием библиотеки машинного обучения PyTorch. В качестве функции активации во всех слоях использовалась ReLU, а для оптимизации весов применялась функция потерь Mean Square Error (MSE).

Для оценки точности прогнозов использовались метрики средней абсолютной ошибки (MAE) и средней относительной ошибки (MRE).

## Результаты и обсуждение

Оценка эффективности CNN для прогнозирования кривых коррозии. Вышеописанные модели CNN были обучены на протяжении 3000 итераций полного прохода через весь набор данных (эпох), после чего их соответствующие средние потери стремились к постоянному значению. Анализ результатов показал, что физически обоснованная CNN демонстрирует значительное улучшение точности прогнозирования по сравнению с обычной CNN, при этом вычислительные затраты увеличиваются незначительно (время обучения остается практически неизменным, а время прогнозирования увеличивается с 1,8 мс до 1,98 мс).

На рисунке 1 и 2 представлены средние абсолютные и относительные ошибки для каждой из 8 точек данных, предсказанных обычной и физически обоснованной CNN соответственно на валидационном наборе данных

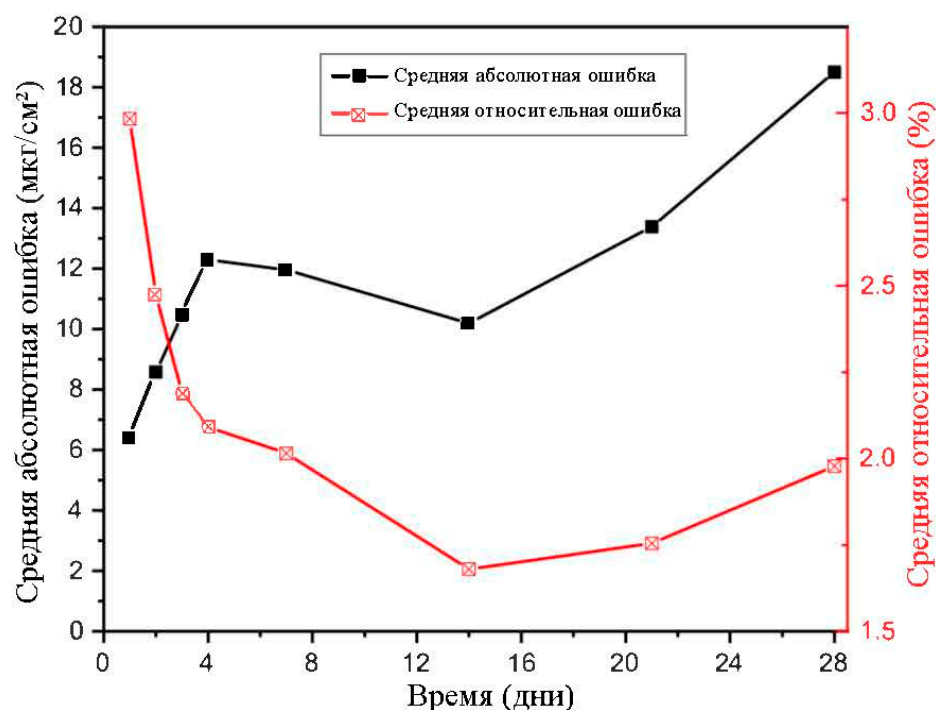


Рис. 1. Средняя абсолютная ошибка и средняя относительная ошибка для каждой из 8 точек данных, предсказанных обычной CNN на валидационном наборе данных.

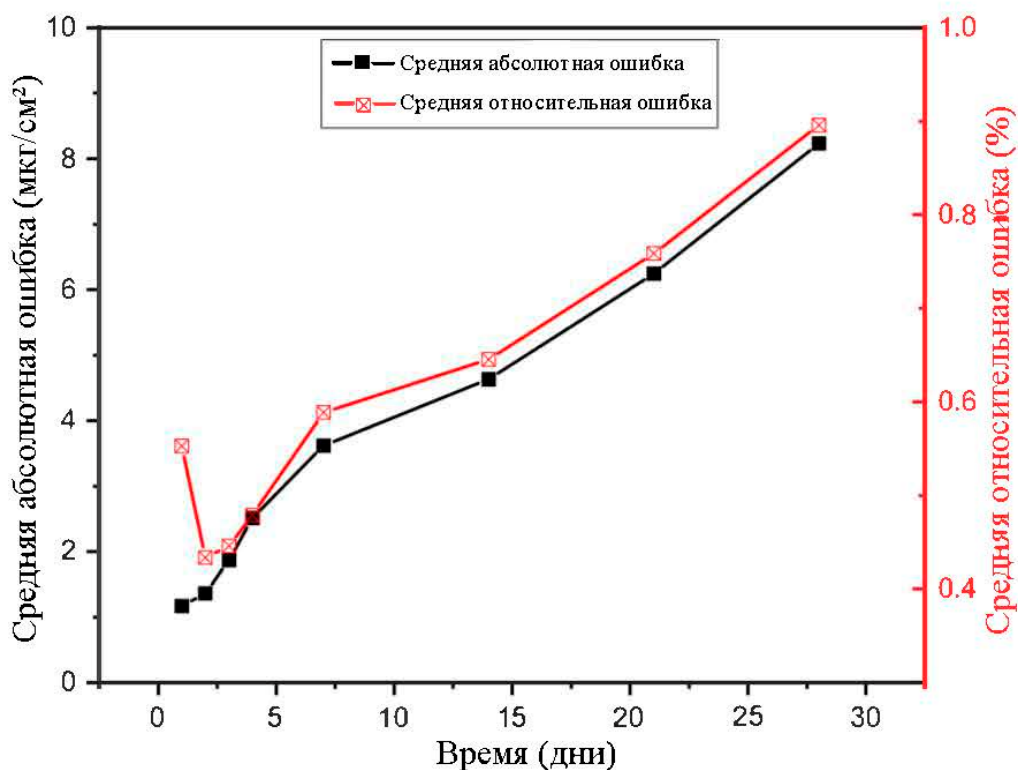


Рис. 2. Средняя абсолютная ошибка и средняя относительная ошибка для каждой из 8 точек данных, предсказанных физически обоснованной CNN на валидационном наборе данных.

Как видно из рисунков 1 и 2, физически обоснованная CNN демонстрирует существенно меньшие ошибки прогнозирования по сравнению с обычной CNN для всех временных точек. Особенно заметно улучшение для более поздних временных точек (20-28 дней), где обычная CNN показывает тенденцию к увеличению ошибки.

Для обычной CNN (рисунок 1) средняя абсолютная ошибка достигает 18 мкг/см<sup>2</sup> к 28-му дню, а средняя относительная ошибка возрастает до 2% к концу периода прогнозирования.

В противоположность этому, для физически обоснованной CNN (рисунок 2) средняя абсолютная ошибка не превышает 10 мкг/см<sup>2</sup> на протяжении всего периода прогнозирования, а средняя относительная ошибка остается ниже 1% для всех временных точек.



Эти результаты подтверждают, что включение параметров микроструктуры (толщина покрытия, пористость и длина трещины пассивной пленки) в модель CNN значительно повышает точность прогнозирования коррозионного поведения. Физически обоснованная CNN способна более точно учитывать влияние этих параметров на процесс коррозии, что приводит к более надежным прогнозам, особенно для длительных периодов времени.

*Вычислительная эффективность предложенного подхода.* Одним из ключевых преимуществ предложенного метода является значительное сокращение вычислительного времени по сравнению с традиционным фазово-полевым моделированием. Время вычислений было сокращено на 4-6 порядков, что делает данный метод особенно привлекательным для быстрого анализа и оптимизации РЕО-покрытий для магниевых сплавов.

Несмотря на это существенное ускорение, модели CNN сохраняют высокую точность прогнозирования, что подтверждается низкими значениями ошибок как для кривых коррозии, так и для эволюции границы раздела фаз.

Таким образом, предложенный подход, сочетающий фазово-полево моделирование для генерации данных и машинное обучение для быстрого прогнозирования, представляет собой многообещающую альтернативу традиционным методам моделирования питтинговой коррозии магниевых сплавов.

### **Заключение**

В данном исследовании был разработан и оценен новый подход к прогнозированию коррозионного поведения магниевых сплавов с РЕО-покрытиями, основанный на комбинации фазово-полевого моделирования и методов машинного обучения. Основные результаты и выводы исследования можно обобщить следующим образом:

1. Разработана и успешно применена физически обоснованная сверточная нейронная сеть (CNN) для прогнозирования кривых коррозии. Эта модель показала значительное улучшение точности по сравнению с обычной CNN,

снизив среднюю абсолютную ошибку до менее чем 10 мкг/см<sup>2</sup> и среднюю относительную ошибку до менее 1% на всем периоде прогнозирования;

2. Включение параметров микроструктуры (толщина покрытия, пористость и длина трещины пассивной пленки) в модель CNN значительно повысило точность прогнозирования коррозионного поведения, особенно для поздних стадий процесса коррозии (20-28 дней);

3. Предложенный подход позволил сократить время вычислений на 4-6 порядков по сравнению с традиционным фазово-полевым моделированием, сохраняя при этом высокую точность прогнозов;

4. Разработанная модель продемонстрировала особую эффективность в прогнозировании коррозионного поведения для длительных процессов, где традиционные методы часто показывают увеличение ошибки;

5. Созданный метод выступает как передовой инструмент для быстрого анализа и оптимизации РЕО-покрытий для магниевых сплавов, что открывает новые возможности в разработке биоразлагаемых имплантатов.

Таким образом, разработанный подход, сочетающий фазово-полево моделирование для генерации данных и машинное обучение для быстрого прогнозирования, представляет собой многообещающую альтернативу традиционным методам моделирования питтинговой коррозии магниевых сплавов. Эта методология может найти широкое применение в области материаловедения и биомедицинской инженерии, способствуя ускорению разработки новых материалов и покрытий с улучшенными коррозионными свойствами для временных ортопедических имплантатов. Стоит отметить, что внедрение подобных технологий искусственного интеллекта в медицинскую практику, в том числе в подразделениях Федеральной службы исполнения наказаний, может столкнуться с рядом проблем, но также открывает новые перспективы для улучшения качества медицинской помощи [13].

**Список литературы**

1. Chakraborty Banerjee P. et al. Magnesium implants: prospects and challenges //Materials. – 2019. – Т. 12. – №. 1. – С. 136.
2. Narayanan T. S. N. S., Park I. S., Lee M. H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges //Progress in Materials Science. – 2014. – Т. 60. – С. 1-71.
3. Witte F. et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response //Biomaterials. – 2005. – Т. 26. – №. 17. – С. 3557-3563.
4. Отченашенко А.И., Корнеева В.В., Торосян М.С. Перспективы открытия новых материалов с помощью искусственного интеллекта // Химия, физика и механика материалов. – 2023. – №. 4 (39). – С. 27-36.
5. Lu X. et al. Degradation behavior of PEO coating on AM50 magnesium alloy produced from electrolytes with clay particle addition //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Т. 269. – С. 155-169.
6. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. Deposition and evaluation of duplex hydroxyapatite and plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Т. 269. – С. 170-182.
7. Mai W., Soghrati S., Buchheit R. G. A phase field model for simulating the pitting corrosion //Corrosion Science. – 2016. – Т. 110. – С. 157-166.
8. Tsuyuki C., Yamanaka A., Ogimoto Y. Phase-field modeling for pH-dependent general and pitting corrosion of iron //Scientific reports. – 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 12777.
9. Frankel A., Tachida K., Jones R. Prediction of the evolution of the stress field of polycrystals undergoing elastic-plastic deformation with a hybrid neural network model //Machine Learning: Science and Technology. – 2020. – Т. 1. – №. 3. – С. 035005.
10. Wu H. et al. Predicting effective diffusivity of porous media from images by deep learning //Scientific reports. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 20387.

11. Wu J., Yin X., Xiao H. Seeing permeability from images: fast prediction with convolutional neural networks //Science bulletin. – 2018. – Т. 63. – №. 18. – С. 1215-1222.
12. Li A. et al. Reaction diffusion system prediction based on convolutional neural network //Scientific reports. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 3894.
13. Отченашенко А.И., Корнеева В.В., Кузьменко Р.В., Сукачев А.И., Данилова В.А. Перспективы и проблемы внедрения искусственного интеллекта в медицинские подразделения федеральной службы исполнения наказаний // Вестник Воронежского института ФСИИ России. – 2024. – №. 2. – С. 97-102.

### **References**

1. Chakraborty Banerjee P. et al. Magnesium implants: prospects and challenges //Materials. – 2019. – Т. 12. – №. 1. – С. 136.
2. Narayanan T. S. N. S., Park I. S., Lee M. H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges //Progress in Materials Science. – 2014. – Т. 60. – С. 1-71.
3. Witte F. et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response //Biomaterials. – 2005. – Т. 26. – №. 17. – С. 3557-3563.
4. Otchenashenko A.I., Korneeva V.V., Torosyan M.S. Prospects for the discovery of new materials using artificial intelligence // Chemistry, physics and mechanics of materials. – 2023. – №. 4 (39). – Pp. 27-36.
5. Lu X. et al. Degradation behavior of PEO coating on AM50 magnesium alloy produced from electrolytes with clay particle addition //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Т. 269. – С. 155-169.
6. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. Deposition and evaluation of duplex hydroxyapatite and plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Т. 269. – С. 170-182.
7. Mai W., Soghrati S., Buchheit R. G. A phase field model for simulating the pitting corrosion //Corrosion Science. – 2016. – Т. 110. – С. 157-166.

8. Tsuyuki C., Yamanaka A., Ogimoto Y. Phase-field modeling for pH-dependent general and pitting corrosion of iron //Scientific reports. – 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 12777.
9. Frankel A., Tachida K., Jones R. Prediction of the evolution of the stress field of polycrystals undergoing elastic-plastic deformation with a hybrid neural network model //Machine Learning: Science and Technology. – 2020. – Т. 1. – №. 3. – С. 035005.
10. Wu H. et al. Predicting effective diffusivity of porous media from images by deep learning //Scientific reports. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 20387.
11. Wu J., Yin X., Xiao H. Seeing permeability from images: fast prediction with convolutional neural networks //Science bulletin. – 2018. – Т. 63. – №. 18. – С. 1215-1222.
12. Li A. et al. Reaction diffusion system prediction based on convolutional neural network //Scientific reports. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 3894.
13. Otchenashenko A.I., Korneeva V.V., Kuzmenko R.V., Sukachev A.I., Danilova V.A. Prospects and problems of introducing artificial intelligence into medical units of the Federal Penitentiary Service // Bulletin of the Voronezh Institute of the Federal Penitentiary Service of Russia. – 2024. – No. 2. – pp. 97-102.

---

**Отченашенко Александр Иванович** – аспирант кафедры компьютерных медицинских систем Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Московский инженерно-физический институт)

**Корнеева Валерия Владиславовна** – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

**Чернышев Илья Сергеевич** – магистр кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета

**Алексеевко Ульяна Викторовна** – магистрант кафедры лазерных и оптико-электронных систем Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана

## ***ПЕРСОНАЛИИ***

**Поздравляем профессора Владимира Федоровича Селеменова с юбилеем!**



20 октября свой юбилей отметил Владимир Федорович Селеменов, доктор химических наук, профессор-консультант кафедры аналитической химии ВГУ. За свои 85 лет он более шестидесяти лет прослужил верой и правдой в Воронежском государственном университете, химическом факультете на кафедре аналитической химии. В его трудовой книжке это единственное место работы.

В.Ф. Селеменов родился 20 октября 1939 года в с. Велико-Михайловка Белгородской области. В 1962 г. он окончил химический факультет ВГУ и

начал под руководством профессора В.П. Мелешко свою научно-педагогическую работу, результатом которой явились кандидатская (1972), а затем и докторская (1993) диссертации, статьи, монографии, патенты, учебные пособия. Список цитирования работ Владимира Федоровича в РИНЦ включает более десяти тысяч ссылок, индекс Хирша - 26. Под его руководством защищено 32 кандидатских и 9 докторских диссертаций. Работая заведующим кафедрой с 1998 по 2019 г., он проявил себя как умелый организатор учебного процесса и научных исследований. По его инициативе на химическом факультете создан и работает научно-образовательный центр «Иониты и мембраны», Владимир Федорович является бессменным главным редактором журнала «Сорбционные и хроматографические процессы», издаваемого в ВГУ с 2001 года и входящего в базу данных Scopus, многие годы он возглавляет оргкомитеты Всероссийских конференций и школ-семинаров для молодых ученых в области исследований сорбционных и хроматографических процессов, проводимых кафедрой аналитической химии.

В.Ф. Селеменев активно участвует в научно-организационной деятельности, является членом Научного совета по аналитической химии РАН, членом Объединенной комиссии по хроматографии, членом редколлегии журналов «Конденсированные среды и межфазные границы», «Химия, физика и механика материалов», заместителем главного редактора журнала «Вестник Воронежского государственного университета: Серия Химия. Биология. Фармация», членом диссертационных советов ВГУ по защите кандидатских и докторских диссертаций по химическим наукам. За заслуги в научной деятельности Владимиру Федоровичу присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки РФ», он награжден различными грамотами и дипломами высокого уровня.

Все знают В.Ф. Селеменева как создателя и руководителя патриотического клуба «Память», организатора спортивных пробегов по местам боевой славы Великой Отечественной войны.

Владимир Федорович – человек широких интересов. Всегда подтянутый и бодрый, он является примером для своих учеников и коллег.

Оставив должность заведующего кафедрой, Владимир Федорович посвятил себя почти полностью творческой работе и обобщению своих трудов. Из под его пера с соавторами за последние пять лет каждый год выходит по 1-3 монографии, вышло более 100 публикаций. Коллеги, друзья желают «настоящему профессору» крепкого здоровья, оптимизма, неиссякаемого источника жизненных сил и творческого вдохновения!

**Елисеева Т.В., Рудаков О.Б., Хамизов Р.Х.**

---

**Елисеева Татьяны Викторовна** – канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой аналитической химии, ВГУ

**Рудаков Олег Борисович** – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой химии и химической технологии материалов, ВГУ

**Хамизов Руслан Хажсетович** – д-р хим. наук, член-корр. РАН, директор ГЕОХИ РАН



## **Памяти Усачева Сергея Михайловича**



**22.01.1981 — 21.10.2024**

21 октября скорпостижно ушел из жизни Усачев Сергей Михайлович, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой Технологии строительных материалов, изделий и конструкций. В свои 43 года он добросовестно трудился на благо Воронежского технического университета.

С.М. Усачев родился 22 января 1981 года в городе Воронеж. В 2003г. окончил Воронежский архитектурно-строительный университет и поступил в аспирантуру и начал под руководством профессора В.Т. Перцева свою научно-педагогическую работу, результатом которой явилась кандидатская (2007) диссертация по направлению 05.23.05 Строительные материалы и изделия. Прошел

путь от ассистента до доцента. Длительное время являлся заместителем декана строительного факультета, затем возглавил факультет. С 1.09.2019 г. по настоящее время являлся заведующим кафедрой Технологии строительных материалов, изделий и конструкций. Работая заведующим кафедрой, он проявил себя как умелый организатор учебного процесса и научных исследований.

Сергей Михайлович вел активную научную деятельность, под его авторством опубликованы монографии, учебные пособия. Список публикаций составляет более 70 наименований. В последние десять лет Сергей Михайлович активно занимался работой над докторской диссертацией. Научным интересом Усачева С.М. являлся структурно-феноменологический анализ взаимосвязи показателей микроструктуры и свойств затвердевших цементных систем. Был руководителем работ не только бакалавров и магистрантов, но и аспирантов. Под его руководством подготовлены к защите две кандидатские диссертации.

Сергей Михайлович – человек широких интересов. В годы учебы он участвовал в работе факультетской команды КВН. Также он со студенческих лет активно занимался спортом, был капитаном команды ВГТУ по волейболу. Был примером преданности делу и трудолюбия, внимательным наставником, научные труды которого продолжают его ученики.

Это горькая утрата для всех, кто был знаком с ним, работал и учился. Коллеги и друзья выражают глубочайшие соболезнования и слова поддержки родным и близким Сергея Михайловича.

**Панфилов Д.В., Перцев В.Т., Усачев А.М., Белькова Н.А., Рудаков О.Б.**

---

**Панфилов Дмитрий Вячеславович** – канд. техн. наук, доцент, декан строительного факультета, ВГТУ

**Перцев Виктор Тихонович** — д-р техн. наук, проф. кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, ВГТУ

**Усачев Александр Михайлович** – канд. техн. наук, доцент, и.о. зав. кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций, ВГТУ

**Белькова Наталья Анатольевна** – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, ВГТУ

**Рудаков Олег Борисович** — д-р хим. наук, проф., кафедра химии и химической технологии материалов, ВГТУ

**Научное издание**

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ**

**Выпуск № 4 (43), 2024**

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 25.12.2024.  
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.  
Усл. печ. л. 12,3. Уч.-изд. л. 8,6.  
Тираж 25 экз. Заказ № 297  
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