



ISSN 2587-9006

Воронежский государственный
технический университет

Химия, физика и механика
материалов

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выпуск № 2 (25) 2020

ISSN 2587-9006

*ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»*

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- НАНОТЕХНОЛОГИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ
- АНАЛИТИКА И КОНТРОЛЬ МАТЕРИАЛОВ
- ФИЗИКА МАТЕРИАЛОВ
- МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ
- ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. ДИСКУССИОННЫЙ КЛУБ

Выпуск № 2 (25), 2020

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: 394026 Воронеж, Московский проспект, 14

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
Ответственный секретарь – канд. техн. наук, доц. О.Б. Кукина

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 профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук, проф. М.С. Гаркави (г. Магнитогорск, МГТУ им. Г.И. Носова); д-р техн. наук, проф. С.С. Глазков (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р техн. наук, проф. В.Я. Манохин (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. К.К. Полянский (г. Воронеж, Воронежский Филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ш.М. Рахимбаев (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова); д-р хим. наук, проф. Г.В. Славинская (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. О.В. Тараканов (г. Пенза, ПГУАС); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Шитикова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. В.П. Ярцев (г. Тамбов, ТГГУ).

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

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

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции.

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

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

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2020

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рахимбаев Ш.М., Аниканова Т.В., Погромский А.С. О механизме формирования прочностных характеристик бетонов	4
Моргун Л.В., Нагорский В.В., Бечвая М.Н., Богатина А.Ю. Материал для снижения материалоемкости современных зданий	17
Семёнова А.Т., Цыплаков А.Н., Черноусенко Г.И., Шокин О.В., Кукина О.Б., Хорохордина Е.А. Исследование эффективности применения панелей из фиброгипса в строительстве с использованием отходов пиления ракушняка	25
Шабловский Я.О. Преимственность структур при топохимическом синтезе кристаллических материалов	48
Брызгин Д.В., Ветохина Е.С. Трудноустраняемые потери бетона	79

НАНОТЕХНОЛОГИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Свайкат Н., Корнеева А.Н., Винокурова И.М., Ожогина Л.В. Особенности роста нитевидных нанокристаллов кремния в присутствии трибромида бора	88
Шведова М.А., Лядова А.Ю. Определение критической концентрации мицеллообразования наноразмерных гидратированных оксидов, полученных золь-гель методом	99

АНАЛИТИКА И КОНТРОЛЬ МАТЕРИАЛОВ

Рудаков О.Б., Саранов И.А., Рудаков Я.О., Ветров А.В., Букиа М.С. Применение метаданных в газовой хроматографии для идентификации растительных масел, применяемых в получении масляных красок	111
---	-----

ФИЗИКА МАТЕРИАЛОВ

Головинский П.А. Флуктуации предплавления	129
---	-----

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Кузнецова В.О. Учет влияния агрессивных водородосодержащих сред на напряжённо-деформированное состояние сферической оболочки из титанового сплава	147
---	-----

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. ДИСКУССИОННЫЙ КЛУБ

Архипов В.В., Шалимов Ю.Н., Корольков В.И., Некравцев Е.Н., Руссу А.В. Технологии альтернативной энергетики в авиастроении	169
Шалимов Ю.Н., Архипов В.В., Рудаков О.Б. Основы проектирования и изготовления систем энергопитания летательных аппаратов, эксплуатирующихся в экстремальных условиях	179

УДК 691.32

**О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК БЕТОНОВ**

Ш.М. Рахимбаев, Т.В. Аниканова, А.С. Погромский*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Российская Федерация, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46*

**Адрес для переписки: Аниканова Татьяна Викторовна, E-mail: anik.tv@yandex.ru*

В данной работе с помощью уравнения кинетики гетерогенных реакций исследована зависимость начальной скорости и коэффициента торможения процесса твердения бетонов от температуры. Приводятся результаты исследования влияния температуры на кинетику физико-химических процессов с помощью экспоненциального уравнения Аррениуса. Показано, что для плотного бетона и для поробетона начальная скорость U_0 увеличивается по мере повышения температуры твердения. Сравнение энергии активации для поробетона и для плотного бетона показало, что реакции гидратации и твердения будут идти интенсивнее в поробетоне, что подтверждается расчетными значениями коэффициента торможения процессов. Численное значение кажущейся энергии активации твердения для поробетона сопоставимо с энергией дисперсионных, диполь – дипольных и других видов слабых связей. Энергия активации для плотного бетона по численному значению соответствует фрикционной связи.

Ключевые слова: кинетика твердения, начальная скорость, энергия активации, прочность цементных систем, плотный бетон, поробетон

**ABOUT THE MECHANISM OF CONCRETES STRENGTH
CHARACTERISTICS FORMATION**

Sh.M. Rakhimbaev, T.V. Anikanova, A.S. Pogromskiy*

**Corresponding author: Anikanova Tatyana Viktorovna, E-mail: anik.tv@yandex.ru*

In this paper, the dependence of the initial speed and the coefficient of deceleration of the concrete hardening process on the temperature is studied using the kinetic equation of heterogeneous reactions. The results of studying the influence of temperature on the kinetics of physical and chemical processes using the Arrhenius exponential equation are presented. It is shown that for dense concrete and for porobetona, the initial velocity U_0 increases as the hardening temperature increases. Comparison of activation energy for porobetona and for dense concrete showed that the reaction of hydration and hardening will be more intense in porobetona, which is confirmed by the calculated values of the coefficient of inhibition of processes. The numerical value of the apparent activation energy of hardening for porobeton is comparable to the energy of dispersion, dipole - dipole and other types of weak bonds. The activation energy for dense concrete corresponds numerically to the friction bond.

Keywords: kinetics of hardening, the initial velocity, the activation energy, the strength of cement systems, dense concrete, porous concrete

Введение. В работе рассмотрен механизм формирования физико-механических характеристик цементного камня. Применяемая в настоящее время классификация видов связей, приводящих к образованию цементного камня, выдвинутая П.А. Ребиндером и Е.Е. Сегаловой [1-3] недостаточно строга и не опирается на современные достижения кристаллохимии. Существуют работы [4, 5], в которых разработана более обоснованная классификация видов связей в полимерных материалах. В настоящее время эта классификация не применяется специалистами по строительному материаловедению. Целью данной работы является исследование механизма набора прочности цементных систем под воздействием различных температур с помощью уравнения кинетики гетерогенных реакций и уравнения Аррениуса.

Теоретическая часть

Известно, что в процессе твердения вяжущего вещества образуются новые структуры, которые П.А. Ребиндер и Е.Е. Сегалова [1] подразделяют следующим образом: 1) коагуляционные структуры; 2) конденсационные структуры; 3) кристаллизационные структуры. Сначала вяжущее вещество имеет коагуляционную структуру, затем в процессе твердения появляются конденсационные и кристаллизационные структуры.

Прочность кристаллизационной структуры, по данным П.А. Ребиндера, Е.Е. Сегаловой, А. Ф. Полака и др. [1-4], является результирующей двух разных по эффекту процессов: увеличения прочности вследствие возникновения кристаллизационных контактов и уменьшения прочности за счет развития внутренних напряжений.

Необходимо отметить, что указанная классификация видов связей, вызывающих образование цементного камня, выдвинутая П.А. Ребиндером и Е.Е. Сегаловой [1-3] недостаточно строга и не опирается на современные достижения кристаллохимии, теории химической связи и других разделов науки, а отражает лишь последовательность процессов, приводящих к синтезу цементного камня.

Специалистами по технологии полимеров разработана значительно более теоретически обоснованная классификация видов связей в полимерных материалах [5, 6]:

Самый слабый вид связей между элементами цементного камня обусловлен межмолекулярным притяжением частиц. Энергия этих связей обусловлена дисперсионными, диполь – дипольными и другими видами слабых связей, энергия разрыва которых находится в пределах 1-15 кДж/моль.

Фрикционная связь обусловлена трением контактирующих элементов вяжущей системы. Она работает в основном в условиях касательного напряжения, ее энергия может достигать десятков кДж/моль.

Наиболее прочной является межатомная, которая образуется при прямом срастании частиц между собой. Ее разрушение сопровождается разрывом межатомных и межионных связей, прочность которых достигает сотен кДж/моль.

Здесь не рассматривается металлическая связь, которая не встречается в неорганических и органических вяжущих материалах.

Рассмотрим роль этих связей в цементном камне на основе экспериментальных данных.

Экспериментальная часть

В работах [7-15] приводятся экспериментальные данные по кинетике твердения различных бетонов. Так, Трембицкий С.М. [7] приводит кинетику твердения бетона класса В 15 при разных температурах выдерживания (рис. 1).

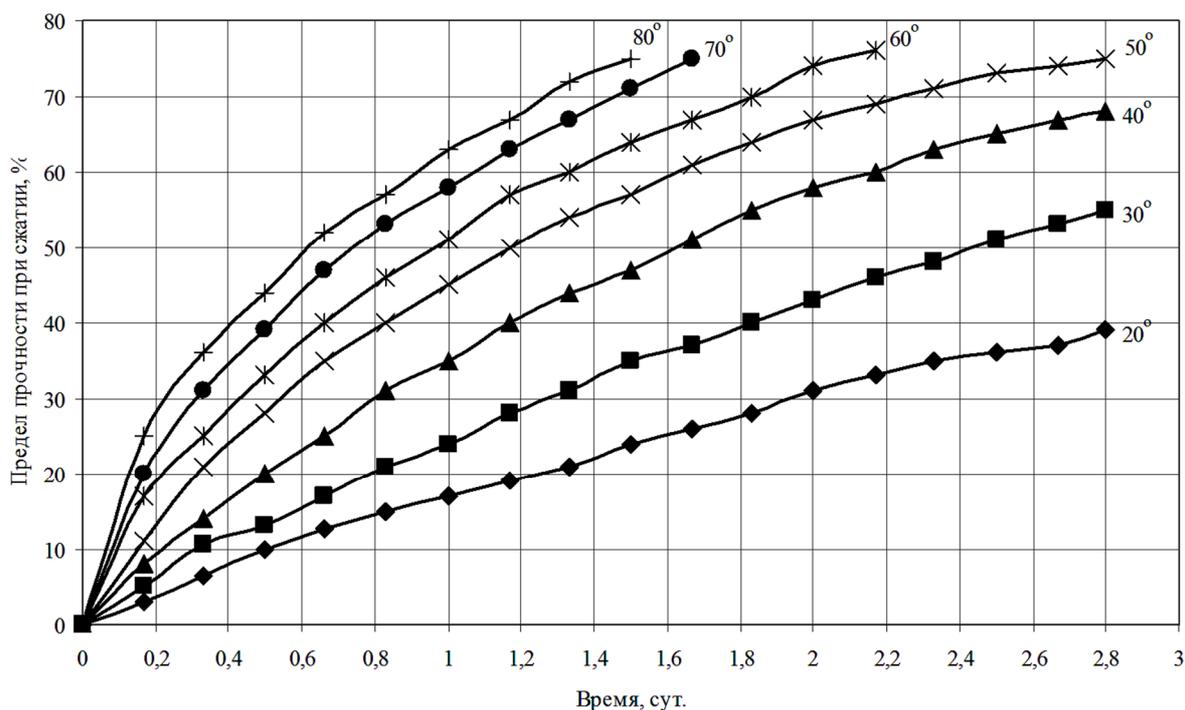


Рис. 1. Графики изменения прочности бетона В 15 (М 200) на портландцементе ПЦ 400 Д0 в % от марочной прочности при различной температуре выдерживания

Влияние температуры на кинетику физико-химических процессов может быть описано экспоненциальным уравнением Аррениуса [16]:

$$U = A \times \exp \frac{E}{RT}, \quad (1)$$

где U – скорость процесса, МПа/сут.; A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Механизм набора прочности цементных систем описывается уравнением кинетики гетерогенных реакций, основанном на теории переноса [17]:

$$s = \frac{U_0 \tau}{1 + \kappa U_0 \tau}, \quad (2)$$

где σ – предел прочности при сжатии, МПа; τ – продолжительность твердения, сут.; $U_0 = (\tau/\sigma)_0$ – начальная скорость процесса, МПа/сут.; κ – коэффициент торможения процесса, МПа⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Расчет кинетических констант производился по уравнению 2. Результаты расчета представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1

Влияние температуры твердения бетона на кинетические константы твердения [7]

Температура твердения бетона, °С	Кинетические константы		
	U_0 , МПа/сут.	k_{tor} , МПа ⁻¹	k_{kor}
20	23,9	0,012	0,66
30	38,4	0,010	0,78
40	59,7	0,009	0,87
50	92,6	0,009	0,95
60	130,5	0,010	0,94
70	186,9	0,011	0,95
80	252,4	0,012	0,96

Из данных табл. 1 и рис. 2 видно, что при увеличении температуры твердения бетона до 80 °С начальная скорость увеличивается более чем в 10 раз по сравнению с бетоном, твердевшим при 20 °С. Коэффициент торможения снижается с увеличением температуры твердения до 40 °С, дальнейшее повышение температуры твердения приводит к росту этого показателя.

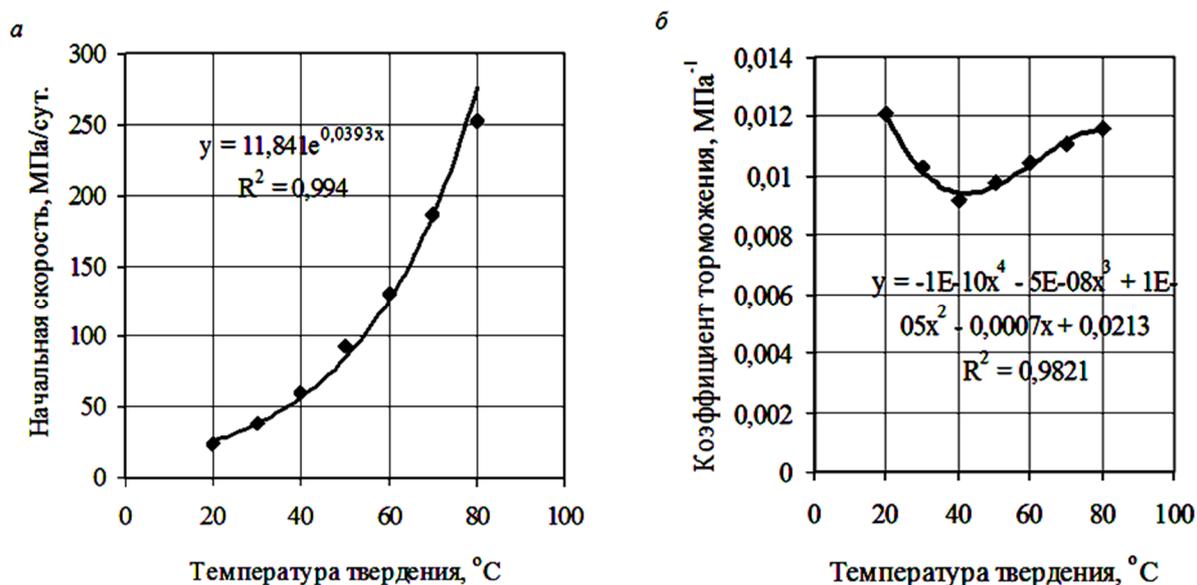


Рис. 2. Влияние температуры твердения бетона на кинетические константы изменения предела прочности при сжатии во времени [7]:
a – начальная скорость; *б* – коэффициент торможения

Зависимость начальной скорости от температуры твердения описывается экспоненциальной функцией с достаточно высоким коэффициентом детерминации ($R^2 = 0,994$).

Зависимость коэффициента торможения от температуры твердения описывается сложной функцией. Из рис. 2*б* видно, что при температуре 40-50 °С коэффициент торможения является минимальным.

Это явление можно объяснить тем, что одним из важнейших компонентов современных цементов является гипс, растворимость которого при температуре 40°С максимальна.

Приведенные данные являются теоретическим обоснованием распространённой в Европе и США технологии пропарки бетонов не при 80-90 °С, как это практиковалось в конце XX века, а при 40 °С.

Из приведенных выше данных следует, что при использовании отечественных грубо молотых цементов ($S_{y\partial} = 300-320 \text{ м}^2/\text{кг}$), содержащих до 6 % C_3A , более рационально энергосберегающее пропаривание, температура обработки должна равняться $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

В работе [9] показано, что температура твердения оказывает существенное влияние на рост прочности поробетона во времени (табл. 2).

Таблица 2

Влияние тепловой обработки на кинетику твердения поробетона [9]

Возраст, сут.	Прочность при сжатии в процентах от 28-сут. прочности (температура тепловой обработки, $^\circ\text{C}$)				
	22	40	50	60	70
3	26	50	78	145	150
7	47	115	162	164	152
28	100	234	206	175	152
56	149	250	206	177	158

После 7 суток прочность поробетона, твердевшего при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$, выше 28-суточной прочности пенобетона при температуре $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Недостаток ускоренного набора прочности заключается в снижении предельной прочности, а результаты испытаний показывают, что пенобетон, твердевший при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$, имеет наивысшую длительную прочность (возраст 56 суток).

Расчет кинетических констант производился по уравнению 2. Результаты расчета представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние температуры твердения материала на кинетические константы твердения [9]

Температура твердения материала, $^\circ\text{C}$	Кинетические константы		
	U_0 , МПа/сут.	k_{tor} , МПа $^{-1}$	k_{kor}
22	8,7	0,005	0,99
40	23,8	0,003	0,99
50	59,5	0,004	1,0
60	265,4	0,006	1,0
70	373,1	0,006	0,99

Начальная скорость U_0 увеличивается по мере повышения температуры твердения. Максимальную начальную скорость твердения имеют образцы, подвергавшиеся тепловой обработке при температуре 50°C ($U_0=59,5$ МПа/сут.). Из табл. 3 видно, что наименьший коэффициент торможения имеют образцы, подвергающиеся тепловой обработке при температуре 40°C ($k_{tor}=0,003$). Это говорит о том, что прочность материала будет сильнее всех увеличиваться во времени. Исходя из этого, можно предположить, что пенобетон, подвергшийся тепловой обработке при температуре 40°C , будет иметь высокие прочностные показатели в отдаленные сроки твердения.

С помощью уравнения 1 можно произвести расчет энергии активации бетона и поробетона (уравнение 3).

$$E = tg\alpha \cdot R \cdot M_y, \quad (3)$$

где E – энергия активации, Дж/моль; α – угол наклона кривой графика; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); M_y – масштабный множитель.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости натурального логарифма начальной скорости процесса твердения от величины $1/T$ для бетона и поробетона соответственно. По данным графиков 3 и 4 с помощью уравнения 3 была рассчитана энергия активации.

Для плотного бетона: $\alpha = 56^\circ$, $tg \alpha = 1,48$; $M_y = 2000$; $E = 1,6 \cdot 2000 \cdot 8,317 = 24,6$ кДж/моль.

Для поробетона: $\alpha = 60^\circ$, $tg \alpha = 1,73$; $M_y = 2000$; $E = 1,73 \cdot 500 \cdot 8,317 = 28,8$ кДж/моль.

Рассчитанные на основе экспериментальных данных численные значения энергии активации для поробетона и для плотного бетона показывают, что для поробетона ($E = 28,8$ кДж/моль) и для плотного бетона ($E = 24,6$ кДж/моль) реакции гидратации и твердения будут идти практически с одинаковой интенсивностью.

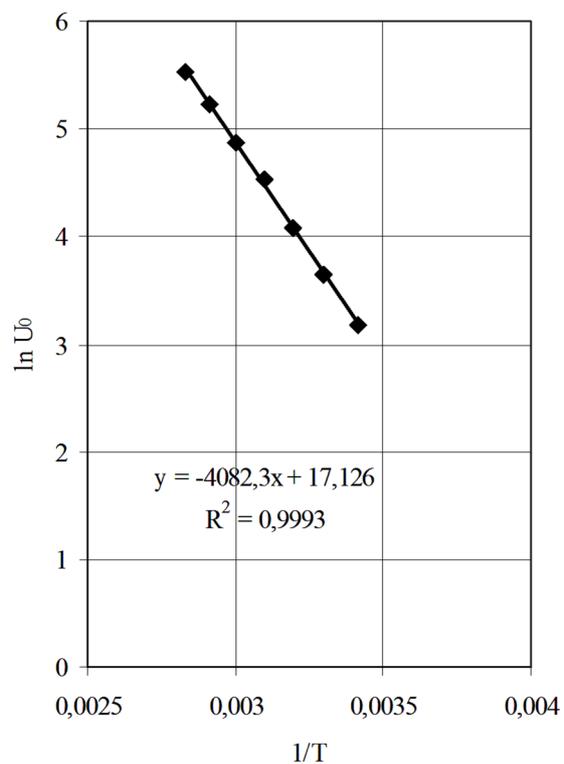


Рис. 3. Зависимость логарифма начальной скорости от 1/T для плотного бетона

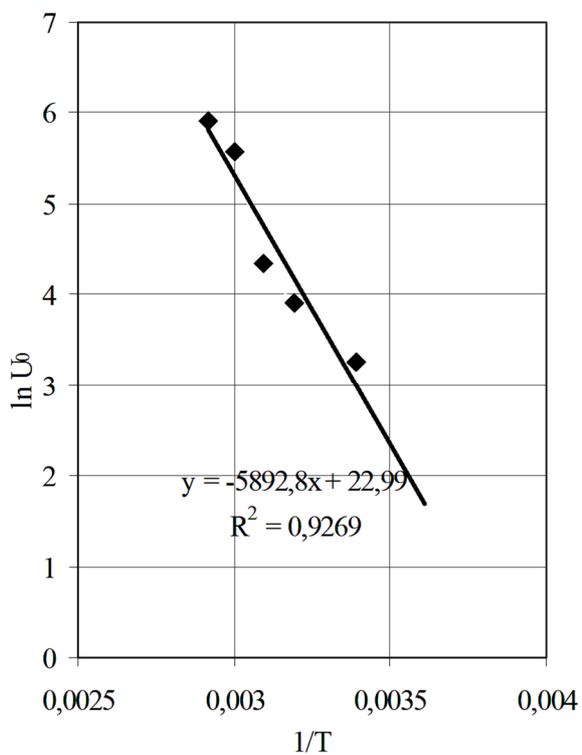


Рис. 4. Зависимость логарифма начальной скорости от 1/T для поробетона

Заключение. Расчет кинетических констант с помощью уравнения кинетики гетерогенных реакций, основанный на теории переноса, показал, что для плотного бетона и для поробетона начальная скорость U_0 увеличивается по мере повышения температуры твердения. Максимальную начальную скорость твердения имеют образцы, подвергавшиеся тепловой обработке при температуре 80 °С – для плотного бетона ($U_0 = 252,4$ МПа/сут.) и при температуре 70 °С – для поробетона ($U_0 = 373,1$ МПа/сут.).

Расчетными значениями коэффициента торможения процесса для плотного бетона изменяются от 0,009 до 0,012 МПа⁻¹, а для поробетона – от 0,003 до 0,006 МПа⁻¹. Необходимо отметить, что минимальные значения k_{tor} наблюдаются при температурах 40 и 50 °С, как для плотного, так и для пористого бетонов.

Численное значение энергии активации для поробетона составляет 28,8 кДж/моль, энергия активации для плотного бетона составляет 24,6 кДж/моль, что по численному значению соответствует фрикционной связи, которая обусловлена трением контактирующих элементов вяжущей системы.

Так как экспериментальные данные, результаты расчетов кинетических констант с помощью уравнения кинетики гетерогенных реакций и результаты расчетов энергии активации согласуются между собой, предлагается использовать классификацию, разработанную специалистами по полимерам в строительном материаловедении. Эта классификация основана на принципах энергии связи частиц и является более обоснованной, чем деление на коагуляционные, кристаллизационные и конденсационные структуры.

Рекомендуется энергосберегающая температура тепловой обработки плотных бетонов на отечественных цементах, равная 50 °С.

Список литературы

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. // Избранные труды. М.: Наука, 1970. 384 с.
2. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика. М.: Знание, 1958. 64 с.

3. Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика природных дисперсных систем // Строительные материалы. 1960. №1. С. 28-31.
4. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Твердение минеральных вяжущих веществ. Уфа: Башкирское книжное издательство, 1990. 216 с.
5. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. Т.3. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. 639 с.
6. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. Т.5. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. 783 с.
7. Трембицкий С.М. Энергоэффективные режимы теплотехнологии бетона и методы и реализации // М.: Бетон и железобетон. 2005. № 9. С. 26-28.
8. Siavcheva G.S., Bekker A.T. Temperature and humidity dependence on strength of high performance concrete // Solid State Phenomena. 2017. T.265 SSP. P. 524-528.
9. Киерсли Э.П. Развитие использования пенобетона в строительной индустрии. Поробетон-2005, 2005. С. 17-24.
10. Kearsley E.P., Wainwright P.J. The effect of porosity on the strength of foamed concrete // Cement and concrete research. 2014. № 32 (2). P. 233-238.
11. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems // Inorganic Materials. 2017. Vol. 53. № 10. P.1080-1085.
12. Rovnanik P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based polymer // Construction and building materials. 2010. P. 1176-1183.
13. Peiliang S., Linnu L., Wei C., Shuguang H. Efficiency of metakaolin in steam cured high strength concrete // Construction and building materials. 2017. P. 357-366.
14. Pinto S.R., Andrioli A.L., Ronaldo A. Effect of preconditioning temperature on the water // Journal of Building Pathology and Rehabilitation. Issue 1. 2018. P. 159-164.

15. Buryanov A., Byelov V., Petropavlovskaya V., Novichencova T., Rozovskaya T. Gelation in three-phase disperse systems // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 860-863. P. 1306-1309.

16. Краснов К.С. Физическая химия. Т.2. М.: Высшая школа, 2001. 319 с.

17. Рахимбаев Ш.М. Расчет констант скорости некоторых процессов технологии искусственных конгломератов // Сб. научн. трудов Проблемы материаловедения и совершенствование технологии производства строительных изделий. Белгород: Изд-во БТИСМ, 1990. С. 42-46.

References

1. Rebinder P.A. Surface phenomena in dispersed systems. Physical and chemical mechanics. // *Selected works*. Moscow: Nauka, 1970. 384 p.

2. Rebinder P.A. Physical and chemical mechanics. Moscow: Znanie, 1958. 64 p.

3. Segalova E.E., Rebinder P.A. Physical and chemical mechanics of natural dispersed systems // *Building materials*. 1960. No. 1. P. 28-31.

4. Polak A.F., Babkov V.V., Andreeva E.P. Hardening of mineral binders. Ufa: Bashkir book publishing house, 1990, 216 p.

5. Knunyants I.L. Chemical encyclopedia, Vol. 3. Moscow: Bolshaya Rossiyskaya enciklopediya, 1992, 639 p.

6. Knunyants I.L. Chemical encyclopedia, Vol. 5. Moscow: Bolshaya Rossiyskaya enciklopediya, 1998, 783 p.

7. Trembitsky S.M. Energy-efficient modes of heat technology of concrete and methods and implementation // М.: Concrete and reinforced concrete. 2005. No. 9. P. 26-28.

8. Siavcheva G.S., Bekker A.T. Temperature and humidity dependence on strength of high performance concrete // *Solid State Phenomena*. 2017. T.265 SSP. P. 524-528.

9. Kearsley E.P. Development of the use of foam concrete in the construction industry. *Porobeton-2005*, 2005. P. 17-24.

10. Kearsley E.P., Wainwright P.J. The effect of porosity on the strength of foamed concrete // *Cement and concrete research*. 2014. № 32 (2). P. 233-238.
11. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems // *Inorganic Materials*. 2017. Vol. 53. № 10. P. 1080-1085.
12. Rovnanik P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based polymer // *Construction and building materials*. 2010. P. 1176-1183.
13. Peiliang S., Linnu L., Wei C., Shuguang H. Efficiency of metakaolin in steam cured high strength concrete // *Construction and building materials*. 2017. P. 357-366.
14. Pinto S.R., Andrioli A.L., Ronaldo A. Effect of preconditioning temperature on the water // *Journal of Building Pathology and Rehabilitation*. Issue 1. 2018. P. 159-164.
15. Buryanov A., Byelov V., Petropavlovskaya V., Novichencova T., Rozovskaya T. Gelation in three-phase disperse systems // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 860-863. P. 1306-1309.
16. Krasnov K.S. *Physical chemistry*. Vol. 2. M.: Vyschaya shkola, 2001. 319 p.
17. Rakhimbaev Sh.M. Calculation of the rate constants of some processes of the technology of artificial conglomerates // *Proc. scientific. problems of materials science and improvement of production technology of construction products*. Belgorod: BTISM Publishing house, 1990. P. 42-46.

Рахимбаев Шарк Матрасулович – д-р техн. наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

Аниканова Татьяна Викторовна – канд. техн. наук, доцент кафедры архитектурных конструкций Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

Погромский Алексей Сергеевич – доцент кафедры автомобильных и железных дорог Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

УДК 691.973

МАТЕРИАЛ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОЕМКОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ЗДАНИЙ

Л.В. Моргун^{1}, В.В. Нагорский¹, М.Н. Бечвая¹, А.Ю. Богатина²*

¹*Донской государственной технической университет,
Российская Федерация, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1*

²*Ростовский государственный университет сообщения,
Российская Федерация, 344038, г. Ростов-на-Дону, пл. Народного ополчения, 2*

**Адрес для переписки: Моргун Любовь Васильевна, E-mail: konst-lvm@yaandex.ru*

Выполнен анализ преимуществ и недостатков негорючих материалов, традиционно применяемых в строительстве для устройства вентиляционных каналов. Показано, что каждый материал обладает индивидуальными особенностями, регулирующими область их применения. Приведены результаты экспериментальных исследований паропроницаемости и теплопроводности фибропенобетонов в диапазоне плотностей 500...900 кг/м³, из которых следует, что ФПБ 700...800 по эксплуатационным свойствам пригоден для изготовления вентиляционных каналов зданий.

Ключевые слова: вентиляционные каналы, асбестоцемент, кирпичная кладка, бетон, фибропенобетон

MATERIAL FOR REDUCING THE MATERIAL CONSUMPTION OF MODERN BUILDINGS

L.V. Morgun^{1}, V.V. Nagorskiy¹, M.N. Bechvaya¹, A.Yu. Bogatina²*

¹*Don State Technical University, Russian Federation,
344000, Rostov-on-Don, pl. Gagarin, 1*

² *Rostov State University of Communications, Russian Federation,
344038, Rostov-on-Don, pl. People's Militia, 2*

**Corresponding author: Morgun Lyubov Vasilievna, E-mail: konst-lvm@yaandex.ru*

The analysis of advantages and disadvantages of non-combustible materials, traditionally used in construction for the device of ventilation channels, is performed. It is shown that each material has individual characteristics that regulate the scope of their application. The results of experimental studies of vapor permeability and thermal conductivity of fibropen concrete in the range of densities of 500...900 kg/m³ are presented, which shows that the FPB 700 ... 800 is suitable for the production of ventilation channels of buildings.

Keywords: air ducts, asbestos cement, brickwork, concrete, fiber-foam concrete

Введение. Современная строительная практика с одной стороны характеризуется исключительным разнообразием применяемых технологий и материалов, а с другой – тяготеет к снижению материалоемкости и трудоемкости возведения зданий [1-3]. Рост численности народонаселения [4] обусловленный достижениями научно-технического прогресса [5,6] и урбанизация социума [7,8] постоянно требуют повышения эксплуатационных качеств, возводимого жилья.

Успешное решение сформулированной проблемы лежит в русле совершенствования технологий и материалов, применяемых при возведении зданий.

Постановка задачи и анализ

При строительстве каркасно-монолитных многоэтажных жилых домов к числу важнейших требований, предъявляемых к применяемым материалам, относятся экологическая безопасность, низкая материалоемкость и эксплуатационная надежность. При современном способе энергоснабжения в любом здании, даже коттеджного типа, необходимо устраивать вентиляционные каналы из материалов, экологическая безопасность которых должна быть гарантирова-

на даже при транспортировании продуктов сгорания природного газа. К ним относятся углекислый, угарный газ и пары воды [9].

Кроме того, применяемые материалы должны быть негорючими, так как исключить возникновение чрезвычайной ситуации в аппаратах, сжигающих топливо, практически невозможно [10]. Поэтому, согласно [11] материалы для устройства вентиляционных каналов зданий должны удовлетворять следующим требованиям:

- быть прочными в диапазоне эксплуатационных температур;
- обеспечивать защиту внутреннего пространства помещений от проникновения в них транспортируемых газов, то есть быть практически газонепроницаемыми;
- быть малотеплопроводными.

Анализ перечня материалов и изделий, традиционно применяемых для устройства вентканалов в построечных условиях, показал [12,13], что в зданиях коттеджного типа самыми распространенными являются изделия из асбестоцемента, трубы различных диаметров. Сопротивление воздухопроницанию $196 \text{ м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па} / \text{кг}$. Коэффициент паропроницаемости не превышает $0,03 \text{ мг} / (\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{Па})$. Монтаж таких изделий не требует применения подъемно-транспортного оборудования, отличается простотой и надежностью. К числу недостатков воздухопроводов из асбестоцемента следует отнести высокий коэффициент теплопроводности, составляющий $\lambda = 1,76 \text{ Вт} / \text{м} \cdot ^\circ\text{C}$ и высокую теплоемкость порядка $1500 \text{ Дж} / \text{кг} \cdot ^\circ\text{C}$. Это предопределяет необходимость обязательного выполнения теплоизоляционных работ вокруг такого вентиляционного канала. А учитывая склонность волокнистой негорючей теплоизоляции к слеживанию, то в условиях эксплуатации такие вентканалы требуют системного ремонта, связанного с временным ухудшением санитарно-гигиенических свойств помещений и значительным объемом высококвалифицированного ручного труда. Все это предопределило тот факт, что в настоящее время строительная практика при возведении многоэтажных зданий практически исключила применение асбестоцементных труб для устройства вентиляционных каналов.

В настоящее время самыми распространёнными приемами для устройства шахт каналов приточно-вытяжной вентиляции являются кирпичная кладка и сборные или монолитные вентканалы из тяжелого бетона слитной структуры.

Рассмотрим воздухопроводы из кирпичной кладки, которые исторически первыми стали применяться для этих целей. Их выполнение требует применения ручного труда, учета сезона при выполнении работ. Теплопроводность кладки из эффективного кирпича составляет $\lambda=0,35\dots0,47$ Вт/м⁰С, что безусловно лучше удовлетворяет требованиям безопасности по сравнению с асбестоцементными трубами, но не исключает таких недостатков, как необходимость обязательного оштукатуривания наружной поверхности для защиты от местной фильтрации отходящих газов, вследствие трещинообразования в кладочном растворе. Сопротивление воздухопроницанию в зависимости от толщины стенки канала составляет $2\dots18$ м²·ч·Па/кг, а паропроницаемость $0,14\dots17$ мг/(м·ч·Па).

Если вентканал здания возводят с применением тяжелого бетона слитной структуры, то такой конструктивный элемент гарантировано обеспечивает длительную надежную и безремонтную эксплуатацию, но налагает некоторые ограничения на технологию производства работ. Устройство таких воздухопроводов требует применения подъемно-транспортного оборудования и должно осуществляться до возведения ограждающих конструкций. Теплопроводность стенок вентканалов, выполненных из тяжелых бетонов слитной структуры превышает $\lambda=1,5$ Вт/м⁰С, что во многих случаях требует их дополнительной теплоизоляции. Паропроницаемость бетонов слитной структуры по разным данным колеблется в интервале $0,05\dots0,09$ мг/(м·ч·Па).

Результаты и обсуждение

Поиск материала, обладающего универсальными свойствами для изготовления вентканалов различного назначения, показал, что им может стать фибропенобетон плотностью $700\dots800$ кг/м³ с нормированным содержанием дисперсной арматуры [14].

Для проверки этой гипотезы были изготовлены образцы из равноплотных пенобетонов с различным содержанием полипропиленовой фибры диаметром 20 мкм (0,02 мм) и длиной 20 мм, которые подверглись испытаниям на паропроницаемость в соответствии с ГОСТ 12852 «Метод определения коэффициента паропроницаемости». Средние результаты экспериментальной оценки паропроницаемости и теплопроводности по 6 образцам-близнецам представлены в таблице.

Средняя плотность, кг/м ³	Содержание фибры, % по объему твердой фазы	Прочность при сжатии, МПа	Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па)	Коэффициент теплопроводности
512	0	1,87	0,224	0,143
503	0,7	1,93	0,196	0,135
495	1,5	1,96	0,182	0,129
489	2,2	1,85	0,185	0,127
723	0	3,22	0,178	0,214
718	0,7	3,19	0,145	0,207
708	1,5	3,41	0,131	0,200
697	2,2	3,31	0,128	0,194
896	0	4,76	0,115	0,277
891	0,7	4,72	0,097	0,260
893	1,5	4,55	0,078	0,249
895	2,2	4,60	0,076	0,244

Из анализа приведенных данных следует, что применение фибропенобетона (ФПБ) в конструкциях вентиляционных каналов технически целесообразно по следующим причинам:

- плотность материала (ФПБ 700...800), пригодного по физико-механическим свойствам для изготовления вентканалов в 2...3 раза меньше, чем у кирпичной кладки или тяжелого бетона слитной структуры;
- теплопроводность ФПБ700...800 меньше, чем у традиционно применяемых материалов в 2...7 раз;
- параметры проницаемости находятся в интервале значений традиционно применяемых материалов.

Заключение. Исходя из полученных результатов можно утверждать, что ФПБ 700...800 при содержании равномерно распределенной фибры в количестве не менее 1,5 % от объема твердой фазы позволяет гарантировать газонаполненному бетону паропроницаемость конкурентную кирпичной кладке и бетону слитной структуры. Это позволяет применять такой негорючий материал для изготовления воздуховодов в зданиях различного назначения и таким образом способствовать снижению материалоемкости в строительстве.

Список литературы

1. Балдин, К.В. Концептуальные основы применения метода экспертного оценивания в предпринимательстве : монография / К.В. Балдин. Ухта: УГТУ, 2016. 110 с.
2. ГОСТ Р 56615-2015. Ресурсосбережение. Показатели материалоемкости и материалозффективности. Руководство по установлению критериев выбора. М.: Стандартинформ. 28 с.
3. Григорович, В.Г. Информационные методы в управлении качеством / В.Г. Григорович, С.В. Юдин, Н.О. Козлова, В.В. Шильдин. М.: РИА «Стандарты и качество», 2001. 208 с.
4. Бондаренко, Е.Ю. История городов. Владивосток, 2002. 125 с.
5. Кувшинов, Ю.Я. Энергосбережение в системе обеспечения микроклимата зданий. М.: АСВ, 2010. 320 с.
6. Гринфельд Г.И. Диалектика нормативных требований к сопротивлению теплопередаче ограждающих конструкций /Жилищное строительство. №1, 2012. С. 22-24.
7. Михеев, А.А. Социальные проблемы урбанизации и сити-меджмент на этапе постмодерна/А.А. Михеев, Шутикова Е.А. Государственное управление: проблемы и перспективы. №2(35), 2015. С.73-78.
8. Махрова, А.Г. Российская урбанизация и жилье горожан/ А.Г. Махрова, Кириллов П.Л. Демоскоп Weekly, 2015. С. 645-646.

9. Мунц, В.А. Горение и газификация органических топлив : учеб. пособие / В. А. Мунц, Е. Ю. Павлюк. Екатеринбург : Изд-во Урал.ун-та, 2019. 148 с.
10. Матюшин А.В. Пожары и пожарная безопасность в 2011 г. / Статистический сборник. М.: ВНИИПО МЧС России, 2011. 140 с.
11. СП 60.13330.2016. Свод правил. Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. / ФГУП СантехНИИпроект Госстроя России. М.: Стандартинформ, 2019. 117с.
12. Правила производства трубо-печных работ. М.: ВДПО, 2002. 144с.
13. Методические рекомендации по организации обследования, ремонту и обслуживанию вентиляционных каналов и дымоходов в системе ВДПО. М.. 2009. 18 с.
14. Моргун, В.Н. Обоснование одного из методов совершенствования структуры пенобетонов / Моргун В.Н., Моргун Л.В. Строительные материалы. 2018. № 5. С. 24-26.

References

1. Baldin, K.V. Conceptual bases of applying the method of expert assessment in entrepreneurship: monograph / K. V. Baldin. Ukhta: UGTU, 2016. 110 p.
2. GOST R 56615-2015. Resource saving. Indicators of material consumption and material efficiency. Guidelines for setting selection criteria. Moscow: standardinform. 28 p.
3. Grigorovich, V.G. Information methods in quality management / V.G. Grigorovich, S.V. Yudin, N.O. Kozlova, V.V. Shildin. Moscow: RIA «Standards and quality», 2001. 208 p.
4. Bondarenko, E.Yu. History of cities. Vladivostok, 2002. 125 p.
5. Kuvshinov, Yu.Ya. energy Saving in the system of ensuring the microclimate of buildings. М.: DIA, 2010. 320 p.
6. Grinfeld G.I. Dialectics of regulatory requirements for heat transfer resistance of enclosing structures /Housing construction. No. 1, 2012. P. 22-24.

7. Mikheev, A.A. Social problems of urbanization and city-mejment at the postmodern stage / A.A. Mikheev, Shutikova E.A. State management: problems and prospects. No. 2 (35), 2015. P. 73-78.

8. Makhrova, A.G. Russian urbanization and housing of citizens/ A.G. Makhrova, Kirillov P.L. Demoscope Weekly. 2015, P. 645-646.

9. Munts, V.A. Combustion and gasification of fossil fuels : proc. manual / V.A. Munts, E.Yu. Pavlyuk. Yekaterinburg: Ural Publishing house. University, 2019. 148 p.

10. Matyushin A.V. Fires and fire safety in 2011 / Statistical collection. Moscow: VNIPPO EMERCOM of Russia, 2011. 140 p.

11. SP 60.13330.2016. Set of rules. Heating, ventilation and air conditioning. / FSUE Santehniiproekt Gosstroy of Russia. Moscow: standardinform, 2019. 117p.

12. Rules of production of pipe-furnace works. M.: VDPO, 2002. 144 p.

13. Methodological recommendations for the organization of inspection, repair and maintenance of ventilation channels and chimneys in the VDPO system. M., 2009. 18 p.

14. Morgun V.N. Justification of one of the methods for improving the structure of foam concrete / Morgun V.N., Morgun L.V. Construction materials. 2018. № 5. P. 24-26.

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

Нагорский Виктор Владимирович – аспирант кафедры «Строительные материалы» Донского государственного строительного университета

Бечвая Милена Ногзариевна – студентка бакалавриата Донского государственного строительного университета

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

УДК 691.328.44

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
ПАНЕЛЕЙ ИЗ ФИБРОГИПСА В СТРОИТЕЛЬСТВЕ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПИЛЕНИЯ РАКУШНЯКА**

А.Т. Семёнова, А.Н. Цыплаков, Г.И. Черноусенко, О.В. Шокин,
О.Б. Кукина, Е.А. Хорохордина*

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

**Адрес для переписки: Семёнова Анна Тимофеевна, E-mail: elena36-73@rambler.ru*

Статья содержит опыт изучения состава панелей из нового материала – фиброгипсо-композита с добавлением отходов пиления ракушняка. Рассмотрена возможность использования гипса и опилок ракушняка для получения панелей, что повысит экологичность и энергоэффективность при строительстве различных объектов. Материалы на основе гипса с применением фиброгипса в строительстве имеют ряд преимуществ, которые описывались подробно в предшествующих статьях. Ракушняк, в свою очередь, аналогично с гипсом, имеет множество достоинств и характеризуется: невысокой стоимостью; экологичностью; хорошими тепло- и звукоизоляционными качествами; стойкостью к атмосферным явлениям и температурному режиму. Изучены особенности использования ракушечника, отходов пиления, области применения этого сырьевого материала. В Воронежской области стремительно ведётся строительство жилых зданий с использованием отходов пиления ракушняка, который также с успехом используют в качестве заполнителя в высокопрочных железобетонных конструкциях, что подтверждает вероятность и целесообразность применения проделанных опытно-экспериментальных работ и лабораторных исследований.

Ключевые слова: фибра, фиброгипс, прочность при изгибе, опилки ракушняка, применение ракушняка, прочность при сжатии, панели из гипса, высокопрочные гипсовые материалы, рентгенограмма

RESEARCH ON THE EFFECTIVENESS OF THE APPLICATION PANELS OF FIBROSIS IN CONSTRUCTION WITH THE USE OF SAWN SHELL ROCK WASTE

A.T. Semenova, A.N. Tsyplakov, G.I. Chernousenko, O.B. Shokin, O.B. Kukina,
E.A. Khorokhordina*

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

**Corresponding author: Anna Semenova, E-mail: elena36-73@rambler.ru*

The article contains the experience of studying the composition of panels from a new material – fibrogypso composite with the addition of waste from sawing shell. The possibility of using gypsum and shell sawdust to obtain panels is considered, which will increase environmental friendliness and energy efficiency in the construction of various facilities. Gypsum based materials using fibrogypsum in construction have a number of advantages which have been described in detail in the preceding articles. The shell shell, in turn, is similar with gypsum and has many advantages and is characterized by: low cost; environmental friendliness; good heat and sound insulation qualities; resistance to atmospheric phenomena and temperature conditions. The peculiarities of using a shell, pilenium wastes and the field of application of this raw material have been studied. In the Voronezh region, the construction of residential buildings using shell sawing waste, which is also successfully used as aggregate in high-strength reinforced concrete structures, is rapidly underway, which confirms the likelihood and feasibility of using experimental work and laboratory studies.

Keywords: fibra, fibrogypsum, bending strength, shell sawdust, use of shell, compression strength, gypsum panels, high-strength gypsum materials, X-ray pattern

Введение. В строительной индустрии при выполнении общестроительных и отделочных работ применяются самые различные материалы, поэтому всё более актуальным становятся природоохранные вопросы. Токсичные и опасные химические вещества встречаются повсеместно, в основном в резуль-

тате антропогенной деятельности, и представляют серьезную опасность непосредственно для человека и окружающей среды [1].

Изучение негативного влияния воздействия строительных процессов и материалов на человека и окружающую среду – ключевое направление строительной экологии. Не вызывает сомнения необходимость рационализации человеком своей деятельности во имя сохранения биосферы [2].

Чем для строительства привлекателен гипс? Детальной изученностью его свойств, среди которых выделяются: лёгкость, прочность, эффективная шумоизоляция, окрашиваемость, пластичность при отливке, хорошие огнестойкость, воздухопроницаемость, способность поглощать влагу при её избытке в жилых помещениях и отдавать при сухости [3]. Известны результаты изготовления и применения стеновых панелей из гипса армированного стекловолокном [4], и установлено влияние однослойных углеродных нанотрубок вместе с добавками разной дисперсности [5], гипсовые вяжущие на основе техногенных отходов [6], создание материалов на основе гипса с добавлением примерно 20 % целлюлозных волокон [7], особенности добавления в гипс модификатора типа СВВ-500 [8], эффекты запенивания гипса пищевой содой, а после подбор стабилизаторов пены, первые изделия из пеногипса [9]. Так механические свойства гипсовых изделий были улучшены, однако, в недостаточной степени для полной оптимизации всех эксплуатационных параметров.

Перспективной разработкой является фиброгипсопоробетон, его состав представлен на рисунке 1.

Было установлено, что материал с добавлением полипропиленовых и полиамидных фибр с различными параметрами нити, обладает высокими показателями по прочности и на изгиб, это происходит от добавок, которые формируют кристаллогидратную матрицу в сочетании процессов гидратации и полимеризации. В процессе диффузии смесей появляются воздушные поры (сферические пузыри диаметром менее 1 мм), закрытая структура которых обеспечивает высокий уровень морозостойкости материалов из фиброгипсопоробетона. Самым популярным примером является изготовление пазогребневых перегородо-

дочных панелей из фиброгипсопоробетона. Результаты исследований, проводимых не один десяток лет, убедительно показывают, что достоинствами перегородок, исполненных из таких панелей, являются их огнестойкость, прочность, эффективная звукоизоляция, для выравнивания поверхности стен достаточно ограничиться финишной шпатлёвкой. Применение современных гидрофобизирующих добавок сделало возможным производство стеновых панелей с высокой влаго- и морозостойкостью, то есть, возможно возведение ограждающих стен зданий и сооружений из фиброгипсопенобетона [10].

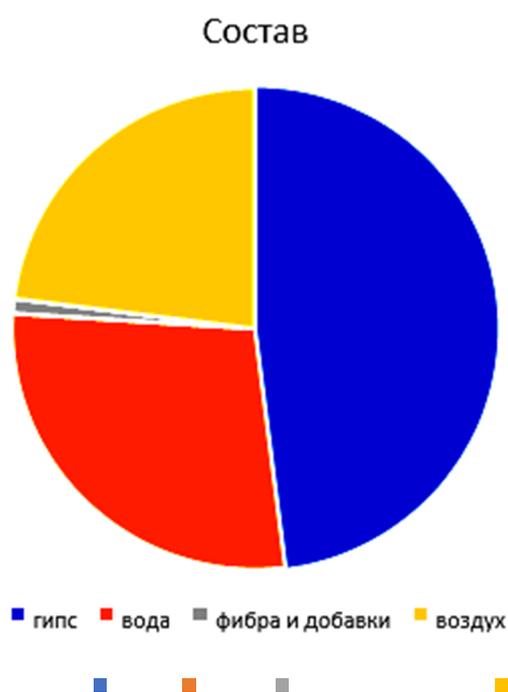


Рис. 1. Состав фиброгипсопоробетона

Применение материалов из фиброгипсопоробетона, в сравнении с другими востребованной на рынке строительными материалами, технологично и менее затратно (рис. 2, 3).

Современная строительная индустрия активно ведет с добычу строительных материалов из морской среды. Экологически чистые материалы, изготовленные из возобновляемых морских ресурсов, вызывают интерес во всем мире. Здесь впервые после шарового помола в водном растворе мочевины при температуре – 12 °С растворяли туникатную целлюлозу и определяли ее молекуляр-

ную массу с помощью лазерного рассеяния света. Гидрогели получали из раствора целлюлозы путем регенерации в этаноле, а наночастицы бета- FeOОН синтезировали для получения композитных гидрогелей бета- FeOОН / целлюлозы (ТСН-Fe). Предложен недорогой и простой метод для создания новых устойчивых материалов, полученных из морской биомассы с высокоэффективными фотокаталитическими свойствами [11].



Рис. 2. Строительство коттеджа ПГП фиброгипсопенобетона



Рис. 3. Жилой дом, построенный с использованием ПГБ и теплоизоляционного фиброгипсопенобетона

Изучим материал ракушечник (он же – ракушняк) – абсолютно натуральный, сформированный природой, добывающийся в карьерах. Известняки-ракушечники состоят из сцементированных цельных и раздробленных раковин моллюсков. Камень ракушечник принадлежит к чистым известнякам, из-за чего его химическая структура остается практически неизменной. Ракушняк по геологическому типу относится к горным породам зоогенного происхождения.

Практически весь состав ракушечника составляет CaCO_3 , но в молекулярном составе так же присутствуют I (йод) и соли. Пористая структура материала повышает иммунитет и снижает активность вредных микроорганизмов внутри помещений, насыщает внутреннюю микросферу бактерицидными соединениями. Вследствие этого, в помещениях, где внутренняя облицовка выполнена из ракушечника, всегда содержатся испарения I и NaCl. Опытами было доказано терапевтическое воздействие указанных веществ (в малых дозах) для профилактики различных заболеваний [12].

На данный момент уже проведены исследования использования ракушечника в других материалах, например использование раковин моллюсков в строительстве цеариантариевых трубок [13].

Ракушки моллюсков имеют сходный химический состав с известняковыми агрегатами, но характерно содержат следы хлоридных и сульфатных солей. Тенденции в технологии бетона в настоящее время направлены на поиск альтернативных устойчивых материалов для бетона, чтобы свести к минимуму чрезмерную зависимость от природных ресурсов. Многие заменители, используемые для производства зеленого бетона, являются переработанными материалами, полученными из промышленных отходов и побочных продуктов.

Перспективным решением проблемы утилизации отходов морских раковин является использование морских раковин в качестве строительных материалов в бетоне. Проведены экспериментальные исследования по использованию раковин моллюсков, таких как раковина барвинка, раковина мидии, раковина устрицы, раковина моллюска, раковина крепидулы и раковина гребешка, в качестве заполнителей в бетоне. Ракушки использовались как частичная или пол-

ная замена мелких и крупных заполнителей в бетоне. Включение заполнителя из морских раковин снижает физико-механические свойства бетона, использование некоторых морских раковин в качестве частичного грубого заполнителя при уровне замещения до 50 % может привести к получению бетона нормального веса для неструктурных и мало прочных структурных функций. Современные представления о бетоне из морских раковин дают основание для дальнейших исследований различных аспектов его применения, включая звукопоглощающие и теплоизоляционные свойства и экологические характеристики [14].

Отходы морской раковины могут быть использованы в производстве извести с рядом преимуществ, включая отсутствие воздействия на окружающую среду, связанного с эксплуатацией известняка на карьере, меньшее количество энергии, затрачиваемой на процесс измельчения, или отсутствие затрат на утилизацию, связанных с тарифом на свалку. Таким образом, эти отходы могут использоваться в качестве сырья в других отраслях промышленности [15].

Эти отходы часто включают в себя несколько высокоценных продуктов, которые все еще не используются из-за нехватки надлежащего управления. Кроме того, накопления отходов также имеют негативные последствия, как для окружающей среды, так и для здоровья человека [16].

Для улучшения требуемых свойств стеновых панелей в строительстве, было решено создать и изучить новый материал для панелей-фиброгипс с использованием опилок известняка ракушечника. Отходы ракушняка представляет собою природный рыхлый материал, состоящий из обломков некоторых видов известняка, является побочным продуктом при добыче камня в карьерах. Строительная тырса – это дробленый камень-ракушечник, она может быть белого и желтого цвета. В результате выпиливания породы камнерезной машиной и обработки камня-ракушечника для придания ему нужной формы образуется желтая тырса ракушечника (рис. 4). Второй вид материала имеет белый цвет, его получают при обработке другой породы – камня-колпака (меотиса). Активно ведётся строительство из опилок известняка ракушечника (рис. 5).



Рис. 4. Добыча тырсы на карьере



Рис. 5. Дом из ракушечника

Сыпучий материал, получаемый из ракушечника, отличается достаточно неоднородной структурой и различными размерами. Наиболее распространенной считается фракция 10-100 мм. Насыпная плотность колеблется в пределах 1400-1700 кг/м³. Содержание глинистых частиц может достигать 10 % в общем объеме продукта. Мелкие фракции получают путем дополнительного дробления с последующим просеиванием. В целом, строительная тырса характеризуется стойкостью к атмосферным воздействиям и температурному режиму, эко-

логичностью, низкой стоимостью, хорошими тепло- и звукоизоляционными качествами.

В строительной сфере материал имеет спрос благодаря своим свойствам.

Согласно генетическому признаку для строительных материалов наиболее широко используют следующие важнейшие виды горных пород:

Осадочные, образовавшиеся путем осаждения продуктов разрушения останков животных и растений на протяжении миллионов лет.

Магматические, которые по условиям образования делятся на глубинные и эффузивные породы.

Метаморфические, появились под воздействием химически активных газообразных веществ и горячих растворов, циркулирующих в породах, а также под влиянием высокой температуры и давления [17].

К современным строительным материалам предъявляют повышенные эксплуатационные требования, поэтому необходимо расширять ассортимент строительных материалов и совершенствовать их многокомпонентный состав. На основе экспериментально-статистического моделирования проанализировано влияние полимерных и пористых компонентов (вспученного перлитового песка и карбонатного наполнителя – известняка-ракушечника) в гипсоцементном вяжущем и различными наполнителями в легком гипсе на физико-механические свойства смесей при равных условиях обрабатываемости смесей. Результаты физико-механических и эксплуатационных экспериментов утверждают рациональность применение пористых наполнителей и добавок для улучшения конкретных специфических свойств конечного материала. Для определения оптимального состава многокомпонентного гипса на основе многомерного статистического моделирования и итерационного случайного сканирования полей свойств реализован так называемый метод Монте-Карло. По результатам вычислительного эксперимента выбран состав, снижающий количество дорогостоящих компонентов смеси и при этом улучшающий физико-механические характеристики полученного состава [18].

В связи с выше изложенным, достаточно актуальным является исследование эффективности применения панелей из фиброгипса с добавлением опилок ракушечника в строительстве объектов как промышленного, так и гражданского назначения [19].

Материалы и оборудование

В данной работе использовались следующие сырьевые материалы: гипс Г-5 Хабезского гипсового завода (месторождение Алибердуковское Карачаево-Черкесия), тырса (Крым), фибра полипропиленовая (ООО ТД НТС), граншлак Новолипецкого металлургического комбината; искусственные композиты трех видов: гипс + тырса + шлак (ГТШ), гипс + тырса + фибра + пластификатор (ГТФП), гипс + тырса + фибра + шлак + пластификатор (ГТФШП), пластификатор на основе винной кислоты (производства BASF, Германия), панели из фиброгипсапоробетона с добавлением опилок ракушечника.

Исследования на изгиб и сжатие проводили на универсальной электромеханической испытательной системе INSTON 5982 центра коллективного пользования имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета. Регистрация дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре ARL X'tra (Швейцария) в Центре коллективного пользования имени профессора Ю.М. Борисова в нормальных условиях. ARL X'tra представляет собой полноразмерный порошковый дифрактометр θ - θ геометрии с радиусом гониометра 260 мм и источником – узкофокусной трубкой мощностью 2200 Вт (Cu аноды). В приборе использован энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, позволяющий исключить пассивные элементы (бета-фильтры / монохроматоры) из оптической схемы прибора за счет программного отделения K_β и флуоресцентного излучения. Инструментальное разрешение прибора составляет $0.04^\circ 2\theta$. Параметры регистрации дифрактограмм на ARL X'tra приведены в таблице 1.

Параметры регистрации дифрактограмм на ARL X'tra

Параметр	Значение
Прибор	ARL X'tra
Геометрия	θ - θ на отражение
Излучение	CuK α 1+2
Напряжение	40 кВ
Ток	40 мА
Режим съемки	Непрерывный
Шаг	0.03° 2 θ
Скорость сканирования	5° 2 θ /мин
Диапазон 2 θ	5.00-80.00°

Для качественного фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF-2. Анализ проводили в ручном режиме и с использованием ПО Math 3. Количественный рентгенофазовый анализ по методу Ритвельда проводили с использованием ПО Math 3.

Экспериментальная часть

Образцы для испытания изготавливались согласно требованиям ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» с массовыми долями гипса Г 80 %, тырсы Т 10-15 %, шлак Ш 5-10 %, фибры Ф 0,05 % + пластификатор П в сырьевых смесях [20].

Пробоподготовка образцов для снятия рентгенограмм проходила следующим образом: предварительно высушенный твердый материал измельчался в агатовой ступке, просеивался, помещался в полимерную кювету с «нулевым фоном», и снималась дифрактограмма при параметрах регистрации, приведенных в таблице 1.

Результаты и их анализ

Результаты испытаний искусственных композитов после 7 суток твердения на воздухе при температуре (20 ± 5) °С с использованием гипса приведены в таблице 2 и на рисунках 6, 7.

Таблица 2

Физико-механические характеристики искусственных композитов с использованием гипса
(7 суток твердения на воздухе при температуре $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$)

Номер	Наименование образца	Метка образца	Толщина образца [мм]	Ширина образца [мм]	Площадь [мм ²]	Максимум нагрузки [кН]	Временное сопротивление при сжатии [МПа]
1	ГТШ	1-1	62,50	40,00	2500,00	13,91	5,56
2	ГТШ	1-2	62,50	40,00	2500,00	11,47	4,59
3	ГТФП	2-1	62,50	40,00	2500,00	22,94	9,18
4	ГТФП	2-2	62,50	40,00	2500,00	22,26	8,90
5	ГТФШП	3-1	62,50	40,00	2500,00	35,75	14,30
6	ГТФШП	3-2	62,50	40,00	2500,00	32,83	13,13

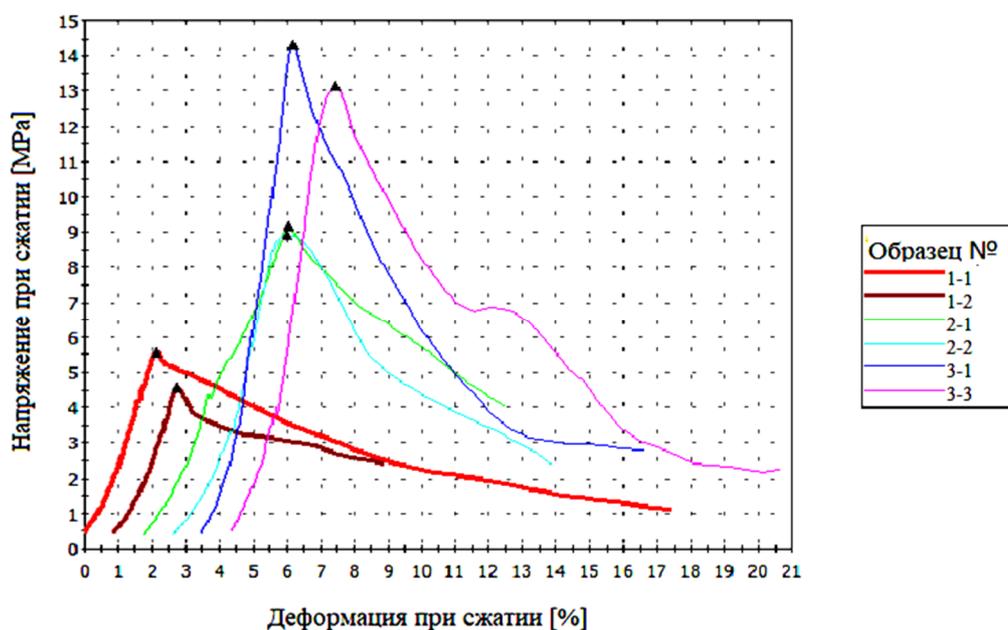


Рис. 6. Результаты испытаний на сжатие

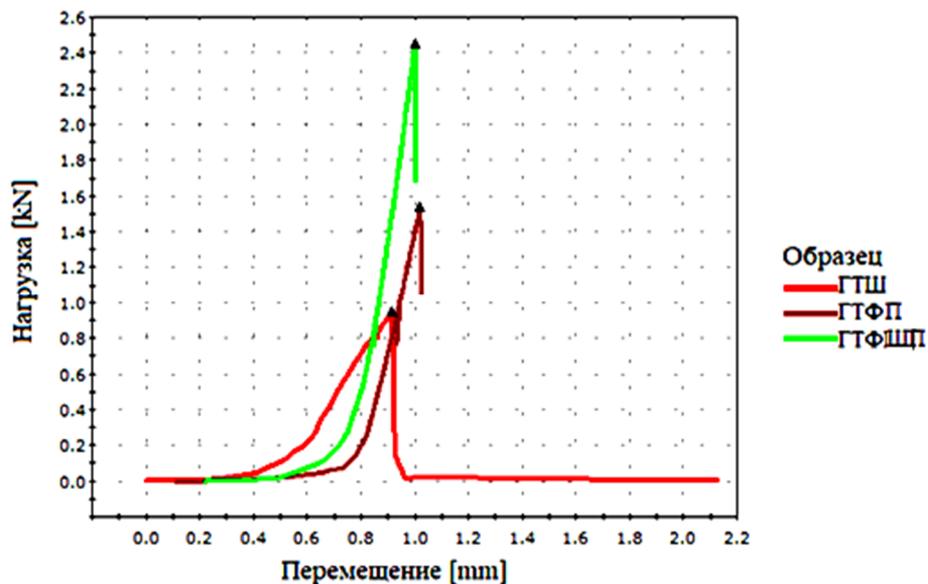


Рис. 7. Результаты испытаний на изгиб

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунках 8-12 и в таблице 3.

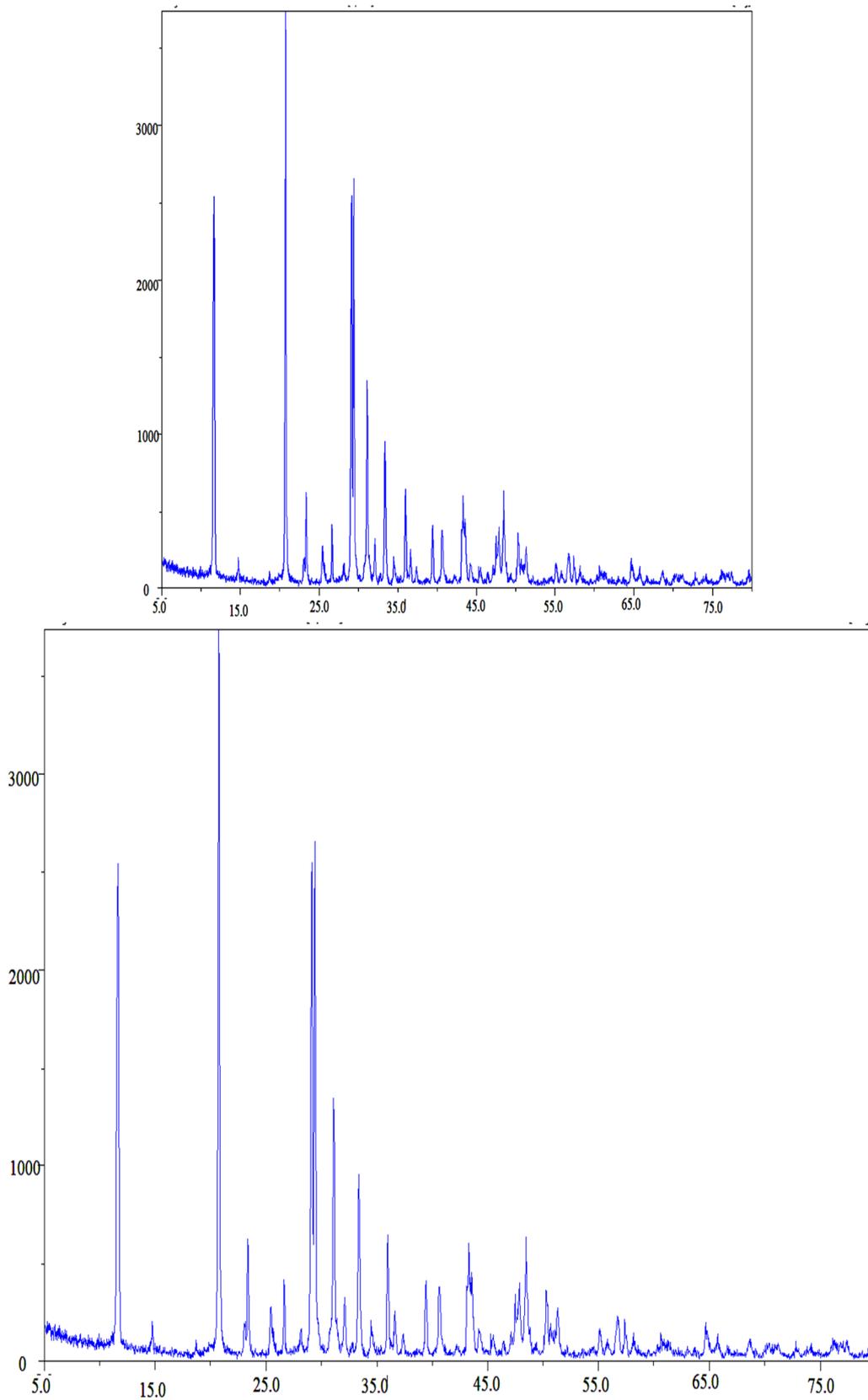


Рис. 8. Рентгенограмма композита ГТШ

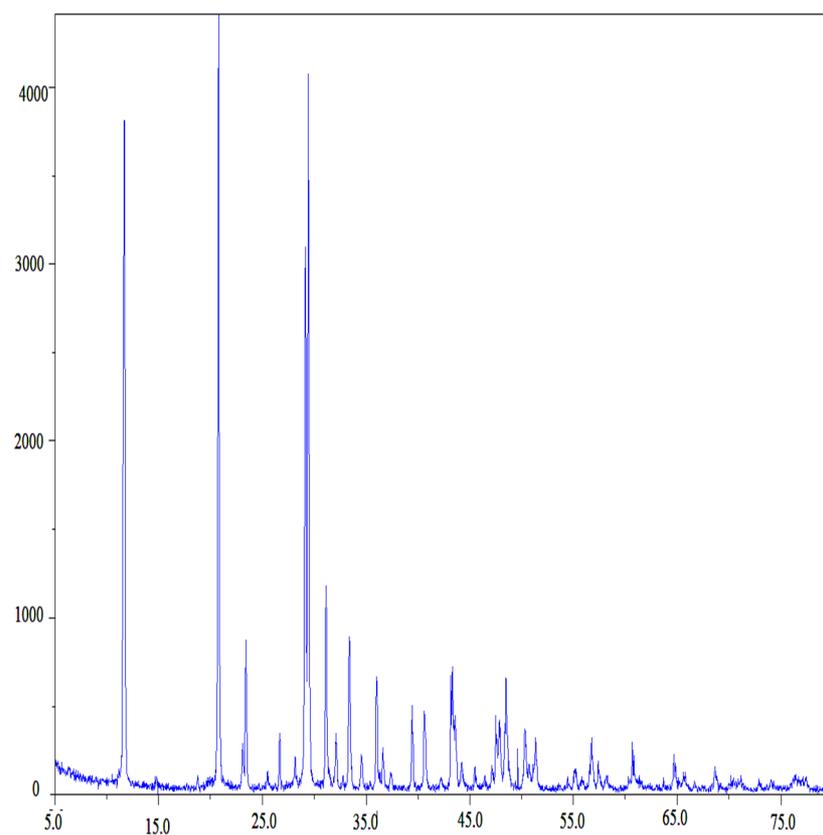


Рис. 9. Рентгенограмма композита ГТФП

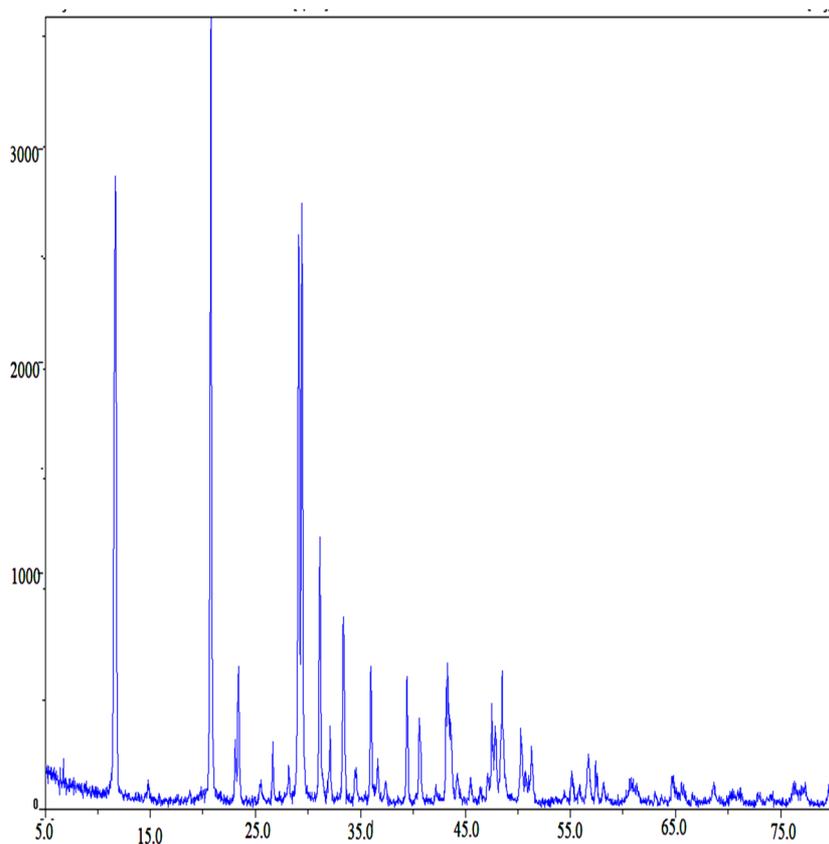


Рис. 10. Рентгенограмма композита ГТФШП

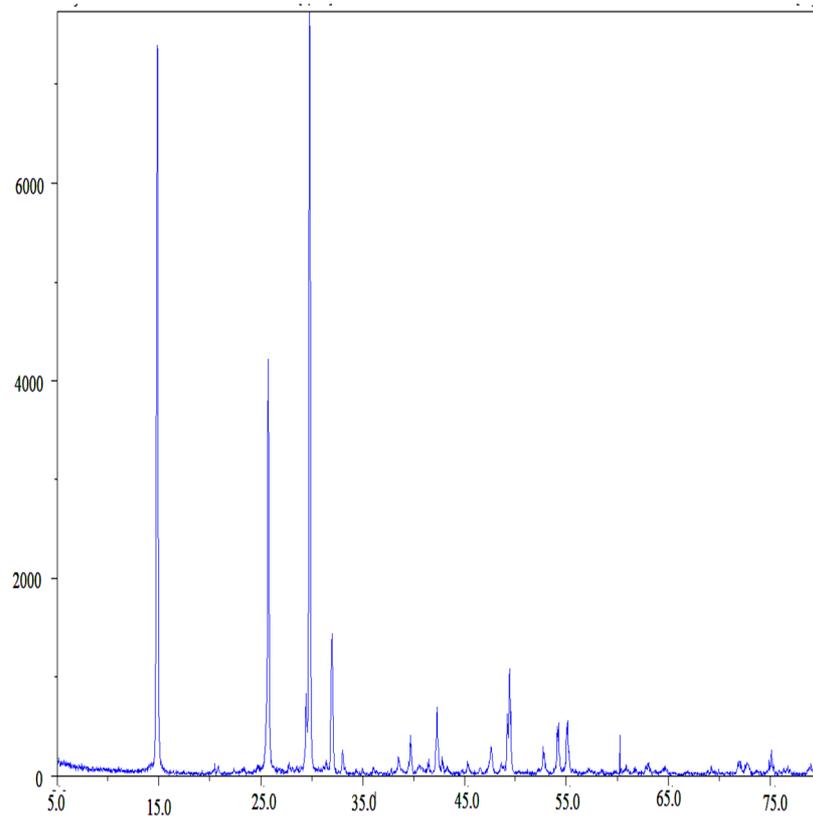


Рис. 11. Рентгенограмма гипса

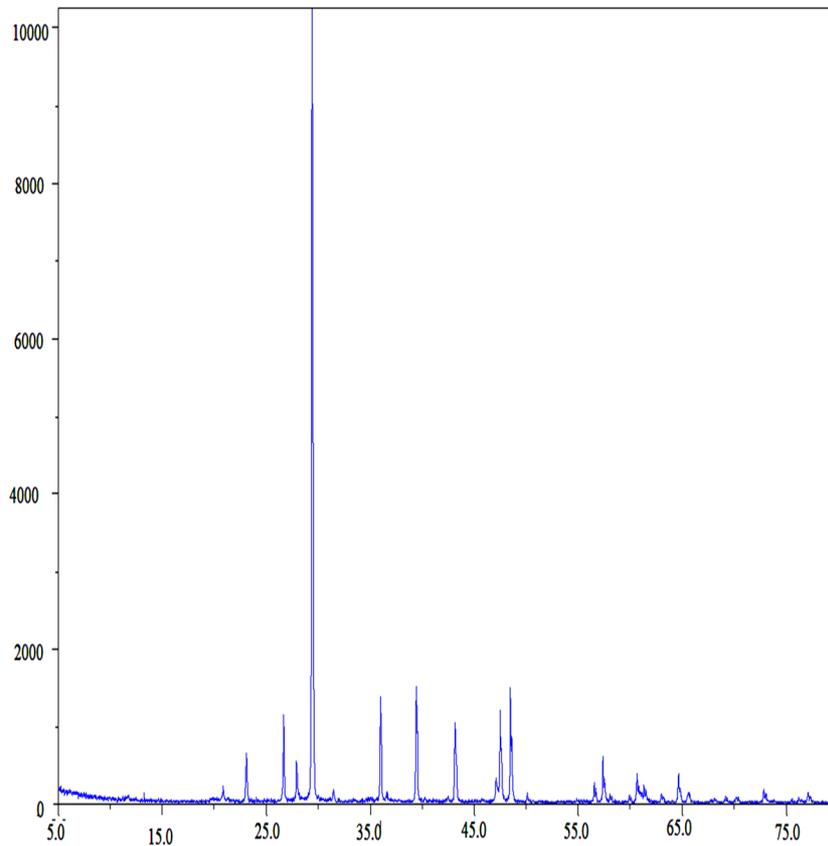


Рис. 12. Рентгенограмма опилок ракушечника

Таблица 3

Результаты рентгенофазового анализа

Наименование образца	Список соответствия фаз			
	Вход	Формула sum	Наименование	Квант(%)
ГТШ (рис.9)	96-230-0259	Ca H4 O6 S	Гипс	72.8
	96-702-2028	C Ca O3	Карбонат Кальция	24.8
	96-901-0145	O2 Si	Кварц	2.3
	96-230-0259	Ca H4 O6 S	Гипс	72.6
ГТФП (рис.10)	96-900-9668	C Ca O3	Кальцит	24.5
	96-710-3015	O2 Si	Кварц	2.9
	96-230-0260	Ca H4 O6 S	Гипс	72.0
ГТФШП (рис.11)	96-702-2028	C Ca O3	Карбонат Кальция	25.8
	96-901-0145	O2 Si	Кварц	2.2
	96-901-5391	C Ca O3	Кальцит	81.9
Гипс (рис.12)	96-101-1160	O2 Si	Низкий уровень кварца оксида	18.1
	96-900-5522	Ca H O4.5 S	Бассанит	70.2
Ракушняк (рис.13)	96-412-4121	Be F2	Фторид бериллия	16.9
	96-901-2234	C	Графит	10.6
	96-901-6707	C Ca O3	Кальцит	2.3

Результаты испытаний образцов по параметру предела прочности при сжатии показали, что эти значения соответствуют необходимым эксплуатационным характеристикам стеновых материалов (табл. 1, рис. 6, 7).

Анализируя результаты испытания, видим, что образец ГТШ имеет максимум нагрузки 13,91 kN, ГТФ 22,94 kN, ГТФВ 35,37 kN, тем временем временное сопротивление при сжатии ГТШ 5,56 МПа, ГТФ 9,18 МПа, ГТФШ 14,30 МПа. Предел прочности при сжатии ГТФ композита в 1,7 раза выше, чем у композита ГТШ. Причем предел прочности при сжатии ГТФ с добавлением шлака увеличивается более чем в 1,5 раза.

При сравнении значений предела прочности при сжатии образцов композитов ГТШ и ГТФП установлено, что полипропиленовая фибра (ООО ТД НТС) в присутствии пластификатора увеличивает прочность искусственного композита на основе гипса в 1,7 раза по сравнению с гипсовым композитом с использованием шлака Новолипецкого металлургического комбината.

Такой результат связан с тем, что минеральные гидратированные частицы коллоидного размера встраиваются в пространство композиционного материала между полидисперсными частицами больших размеров, образуя новую структуру за счет взаимодействия частиц фибры, диполей воды и молекул поверхностно-активных веществ пластификатора [21, 22]. Применение фибры совместно с пластификатором и ракушечника в качестве наполнителя дает оптимальное сочетание молекулярных структур матриц непосредственно за счет устойчивых ковалентных связей. Тем самым, это позволило получить на гипсовом вяжущем материал высокой плотности с высокими показателями по прочности на изгиб и на сжатие.

Ракушечник является натуральным материалом, он поаллергенен, химическая активность его незначительна. Следовательно, материал безопасен и не вступает в химические реакции с другими строительными материалами. Поэтому мы смело можем использовать ракушечник, как добавку в композит.

Производство фибрагипсопоробетонных строительных материалов в современных условиях стремительно совершенствуется. Как уже件нятно, мы не остановились на достигнутом, так дальше создавался гипсокомполит с добавлением ракушняка как новый перспективный строительный материал для применения в Крымском районе.

Проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы: материал отличается повышенными эксплуатационными характеристиками, соответствует требованиям по теплотехнике, пожаробезопасности, экологичности и экономичности, в любых климатических зонах, где есть подобные источники сырья.

Заключение. В ходе работы рассмотрены и проанализированы особенности нового материала, заявляются широкие возможности применения фиброгипсопоробетона с использованием отходов пиления ракушняка в строительстве. Экспериментальная часть и анализ показал актуальность проведения дальнейших исследований, направленных на повышение эффективности жилищного строительства. Следует отметить, что фибропорогипс добавлением

мелких фракций отходов пиления ракушечника-материал экологически чистый, энергоэффективный, с важнейшими технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Список литературы

1. Koronowicz, Kopec, Master, Smolen, Piatkowska, Biezanowska-Kopec, Ledwozyw-Smolen, Skoczylas, Rakoczy, Leszczynska, Kapusta-Duch, Pysz Transcriptome Profiling of Caco-2 Cancer Cell Line following Treatment with Extracts from Iodine-Biofortified Lettuce (*Lactuca sativa* L.)//Public library science, 1160 Battery Street, STE 100, San Francisco, CA 94111 USA 2016 Том: 11 Выпуск:1

2. Томаков В.И., Томаков М.В. Актуальные экологические проблемы строительства и образовательные задачи высшего технического образования// Технические науки. 2016. № 1(6). С. 13

3. Волкова О.В. Отделочные сухие строительные смеси на основе фторангидридных вяжущих // автореферат. Томск, 2015. 24 с.

4. Janardhana, M, Prasad, A.M., Menon, D. Behaviour of glass fibre reinforced gypsum wall panel under cyclic lateral loading // Innovations in structural engineering and construction, vols 1 and 2.

5. Токарев Ю.В., Гинчицкий Е.О., Яковлев Г.И., Бурьянов А.Ф. Эффективность модификации гипсового вяжущего углеродными нанотрубками и добавками различной дисперсности // Гипсовыестроительные материалы, 2015, С. 84-87.

6. Козлов Н.В. Гипсовые вяжущие на основе техногенных отходов.

7. Rahman, T., Lutz, W., Finn, R. ;Schmauder, S., Aicher, S. Simulation of the mechanical behavior and damage in components made of strains of tening cellulose fiber in force dgypsum // Computational materialsscience Том: 39 Выпуск: 1 С. 65-74.

8. Способы повышения прочности гипсовых изделий [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://market.strojdom55.ru/post/vse-ob-oblitsovke/>

sposoby – povysheniya – prochnosti – gipsovyh – izdelij / Заглавие с экрана. (Дата обращения: 19.02.2020).

9. Вильчинский В.Р. Гипс – неизвестные свойства известного материала (неногипс) // Технологии бетонов в № 3-4, 2010. С. 32-34.

10. Цыплаков А.Н., Черноусенко Г.И., Семёнова А.Т., Кукина О.Б., Гайдина Н.М., Парусимов И.В. Перспективы применения гипсокомпозиата в монолитном малоэтажном строительстве // Химия, физика и механика материалов. Выпуск №4 (23), 2019. С.4.

11. Wang, Li., Cheng, Lv., F.Z., Chang, Zhang Construction of beta- Fe OOH @ tunicate cellulose nanocomposite hydrogels and their highly efficient photocatalytic properties // Carbohydrate polymers, 2020. Volume:229.

12. Wang, Lustig, WP, Li. Sensing and capture of toxic and hazardous gases and vapors by metal – organic frameworks // Chemical society society reviews, 2018 Том: 47 Выпуск: 13. С. 4729-4756.

13. Ceriello, Lopes, Reimer, Bakken, Fukuda, Cunha, Stampar, Knock knock, who's there: marine invertebrates in tubes of Ceriantharia (Cnidaria: Anthozoa) // Biodiversity data journal 2020 Volume:8

14. Eziefula, Uchechi G., Ezech, John C., Eziefula, Bennett I. Properties of seashell aggregate concrete: A review // Construction and building materials. Том: 192. С. 287-300.

15. Ferraz, Gamelas, Coroado, Monteiro, Rocha, Recycling Waste Seashells to Produce Calcitic Lime: Characterization and Wet Slaking Reactivity // Waste and biomass valorization, 2019 Том: 10 Выпуск: 8. С. 2397-2414.

16. Yadav, Goswami, Paritosh, Kumar, Pareek, Vivekanand Seafood waste: a source for preparation of commercially employable chitin/chitosan materials // Biore-sources and bioprocessing, 2019. Том: 6.

17. Тырса [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https:// stroikadialog. Ru / articles / otdelka / tyrsa-v-stroitelstve](https://stroikadialog.ru/articles/otdelka/tyrsa-v-stroitelstve). Заглавие с экрана. (Дата обращения: 19.03.2020).

18. Moskalova, Aniskin, A Experience of using the monte- carlo method in determining optimal plaster compositions with improved strength properties //electronic journal of the faculty of civil engineering osijek-e-gfos, 2017 Том: 14. С. 31-36. (Дата обращения: 19.03.2020).

19. Цыплаков А.Н., Черноусенко Г.И. Гипсокомпозит – перспективный строительный материал // Сухие строительные смеси. 2019. № 6. С. 12-15.

20. ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. М.: Стандартиформ, 2018. 29 с.

21. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А., Савенкова Е.А., Соловьева Е.А., Новикова К.К. Бесцементные безобжиговые строительные материалы с использованием фосфогипса // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии. Экология. 2016. № 1. С. 115-121.

22. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А. Преимущества и проблемы использования фосфогипса в производстве строительных материалов // Сборник статей ЦНС «Международные научные исследования» по материалам XVI международной научно-практической конференции: «Проблемы и перспективы современной науки», г. Москва: сборник статей (уровень стандарта, академический уровень). М.: «ISI-journal», 2017. С. 163-169.

References

1. Koronowicz, Kopec, Master, Smolen, Piatkowska, Biezanowska-Kopec, Ledwozyw-Smolen, Skoczytas, Rakoczy, Leszczynska, Kapusta-Duch, Pysz Transcriptome Profiling of Caco-2 Cancer Cell Line following Treatment with Extracts from Iodine-Biofortified Lettuce (*Lactuca sativa* L.)//public library Science, 1160 battery street, STE 100, San Francisco, CA 94111 USA 2016 volume: 11 Issue: 1

2. Tomakov V.I., Tomakov M.V. Topical environmental problems of construction and educational tasks of higher technical education//Technical sciences. 2016. № 1(6). P. 13.

3. Volkova O.V. Finishing dry building mixtures based on fto-anhydrite binders//autoreferat. Tomsk, 2015. 24 p.
4. Janardhana, M, Prasad, A.M., Menon, D. Behaviour of glass fibre reinforced gypsum wall panel under cyclic lateral loading // Innovations in structural engineering and construction, vols 1 and 2.
5. Tokarev Yu.V., Ginchitsky E.O., Yakovlev G.I., Buryanov A.F. Efficiency of modification of gypsum binder with carbon nanotubes and additives of different dispersion // Gypsum building materials, 2015. P. 84-87.
6. Kozlov N.V. Gypsum binders based on technogenicwaste.
7. Rahman, T., Lutz, W., Finn, R., Schmauder, S., Aicher, S. Simulation of the mechanical behavior and damage in components made of strain softening cellulose fiber reinforced gypsum // Computational materials science Volume: 39 Issue: 1. P. 65-74.
8. Ways to increase the strength of gypsum products [Electronic resource]. - Access mode: <https://market.strojdom55.ru/post/vse-ob-oblitsovke/sposoby-povysheniya-prochnosti-gipsovyh-izdelij/> - title from thescreen. (Date of application: 19.02.2020).
9. Vilchinsky V.R. Gypsum – unknown properties of a known material (non-gypsum) // technologies of concrete in № 3-4, 2010. P. 32-34.
10. Tsyplakov A.N., Chernousenko G.I., Semenova A.T., Kukina O.B., Gaidina N.M, Parusimov I.V. Prospects for the use of gypsum composite in monolithic low-rise construction // Chemistry, physics and mechanics of materials. Issue № 4 (23), 2019. P. 4.
11. Wang, Li., Cheng, Lv., F.Z., Chang, Zhang Construction of beta- Fe OOH @ tunicate cellulose nanocomposite hydrogels and their highly efficient photocatalytic properties // Carbohydrate polymers, 2020. Volume: 229.
12. Wang, Lustig, W.P., Li probing and trapping toxic and hazardous gases and vapors with metal-organic scaffolds//Chemic also cietysocie tyreviews, 2018. Volume: 47, issue: 13. P. 4729-4756.

13. Ceriello, Lopes, Reimer, Bakken, Fukuda, Cunha, Stampar, Knock knock, who's there: marine invertebrates in tubes of Ceriantharia (Cnidaria: Anthozoa) // Biodiversity data journal, 2020. Volume: 8.
14. Eziefula, Uchechi G., Ezeh, John C., Eziefula, Bennett I. properties of sea-shell concrete aggregate: overview // Construction and building materials Volume: 192. P. 287-300.
15. Ferraz, Gamas, Coroado, Monteiro, Rocha, Recycling Waste Seashells to Produce Calcitic Lime: Characterization and Wet Slaking Reactivity // Waste and biomass valorization, 2019. Volume: 10 Issue: 8. P. 2397-2414.
16. Yadav, Goswami, Paritosh, Kumar, Pareek, Vivekanand Seafood waste: a source for preparation of commercially available chitin/chitosan materials // Biore-sources and bioprocessing, 2019. Volume: 6.
17. Tirsá [Electronic resource]. - Access mode: [https://stroika.dialog.ru/articles/otdelka/tyrsa-v-stroitelstve-](https://stroika.dialog.ru/articles/otdelka/tyrsa-v-stroitelstve) title from the screen. (Date of application: 19.03.2020).
18. Moskalova, Aniskin, an experience of using the monte-carlo method in determining optimal plaster compositions with improved strength properties // electronic journal of the faculty of civil engineering Osijek-e-gfos, 2017. Volume: 14. P. 31-36.
19. Tsyplakov A.N., Chernousenko G.I. Gipsokompozit-perspective building material // Dry building mixes, 2019. № 6. P. 12-15.
20. GOST 10180-2012 Concrete. Methods for determining the strength of control samples. M.: Standardinform, 2018. 29 p.
21. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Abramenko A.A. the Benefits and problems of using phosphogypsum in production of building materials //Collection of articles of the CNS «International scientific studies» on materials of XVI international scientific-practical conference «Problems and perspectives of modern science», Moscow: collection of articles (standard level, academic level). M.: «ISI-journal», 2017. P. 163-169.

22. Zolotukhin, S.N., Abramenko, A.A., Kukina, O.B. Effective incineration-free building materials based on phosphogypsum. Modern construction and architecture, [S. l.], n. 4(08). P. 8-14, Nov. 2017. ISSN 2414-5920.

Семёнова Анна Тимофеевна – магистр 1-го года обучения, гр. мТМС191 Воронежского государственного технического университета

Цыплаков Алексей Николаевич – директор по развитию совместного предприятия Воронежского государственного технического университета и ООО НПО «Неотэк»

Черноусенко Григорий Иванович – иностранный член Академии строительства Украины, автор-разработчик технологии строительной системы «Монопор», представитель ЗАО НПО «Стройтехавтоматика» г. Воронеж

Шокин Олег Валерьевич – директор компании ООО «Гипсополимер»

Кукина Ольга Борисовна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Хорохордина Елена Алексеевна – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

ПРЕИМУЩЕСТВЕННОСТЬ СТРУКТУР ПРИ ТОПОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

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

Исследовано морфологически регулярное формирование продукта топохимической реакции. Проанализировано влияние кристаллохимических барьеров на этот процесс, предложены критерии, определяющие его характер. Выявлены кристаллохимические закономерности реконструктивных превращений и топотактических реакций. Определены возможности управления топохимической реакцией посредством деформационных воздействий. Выполненная количественная оценка неравномерности распределения кристаллических структур по фёдоровским группам определяет «структурные предпочтения» кристаллизующейся фазы. Каждой фёдоровской группе сопоставлен её кристаллохимический приоритет – относительная частотность реализации данной фёдоровской группы в кристаллических структурах. Исходя из этого, кристаллические структуры можно условно разделить на преимущественные и редкие. Среди преимущественных, т. е. кристаллохимически предпочтительных, преобладают centrosymmetric структуры голоэдрических классов, однако гиперкоординационные эффекты создают преимущества для ацентричных тригонально-планальных структур. Причиной парадоксальной кинетической устойчивости термодинамически нестабильных кристаллических фаз является принадлежность их структур к преимущественным кристаллохимическим типам. В то же время, кристаллизация структуры редкого типа возможна лишь при условии её термодинамической стабильности, т. к. редкость фёдоровской группы указывает на низкую «кристаллохимическую целесообразность» соответствующей структуры.

Ключевые слова: топохимическая реакция, топотактическая реакция, мероэдрическая реакция, реконструктивное превращение, рекристаллизация

SUCCESSION OF STRUCTURES AT TOPOCHEMICAL SYNTHESIS OF CRYSTALLINE MATERIALS

Ya. O. Shablovsky

*Gomel State Technical University, Belorussia,
246746, Gomel, prosp. Oktiabria, 84*

Corresponding author: Shablovsky Yaroslav Olegovich, E-mail: ya.shablovsky@yandex.ru

The paper deals with morphologically regular forming the product of a topochemical reaction. If the reagent crystal has perfect cleavage, then its surface reactivity depends on its topochemical affinity with the reaction product. If the reagent cleavage is imperfect, then the surface reaction outcome is determined by crystallochemical barriers, i. e. the restrictions of positions for structural units that are imposed on those units by the lattice symmetry. In their turn, these restrictions determine «the structural preferences» of the crystallizing phase. The preferences of that kind can be characterized quantitatively by crystallochemical priorities of Fedorov groups, i. e. by relative frequencies of Fedorov groups in crystal structures. Correspondingly, there are primary and rare Fedorov groups of crystal structures. Paradoxal kinetic stability of thermodynamically unstable crystal phases is provided by their structure being of primary (i. e. most probable) type. On the other hand, forming a crystal structure of a rare (i. e. highly unlikely) type is possible only on condition of the thermodynamical stability of the structure because the rarity of a Fedorov group indicates a low «crystallochemical feasibility» of the corresponding structure.

Keywords: topochemical reaction, topotactic reaction, merohedric reaction, reconstructive transformation, recrystallization

Введение. К топохимическим относят реакции, протекание которых определяется «топографией» непрерывно обновляющейся квазидвумерной поверхности, разделяющей кристаллический реагент и кристаллический продукт реакции [1]. Важнейший и наиболее распространённый топохимический процесс – химическая коррозия конструкционных материалов. Помимо этого, топохимические реакции лежат в основе получения ферритов, керамик и огнеупоров, определяют протекание металлургических процессов и т. п.

При всей своей практической значимости топохимические реакции – наименее изученный класс структурно-химических трансформаций кристаллов [2]. Некоторые авторы используют локализацию топохимических реакций на поверхности твёрдого реагента в качестве критеризирующего классификационного признака, что вынуждает относить к топохимическим превращениям все реакции термолиза твёрдых веществ, в том числе не сопровождающиеся образованием твёрдых продуктов [3]. Здесь реакции, не ведущие к образованию твёрдого продукта, не затрагиваются. Следуя [1, 4], мы рассматриваем только процессы топохимической рекристаллизации – трансформирования кристаллической структуры реагента в кристаллическую структуру продукта реакции.

Известно [5], что даже при управляемом росте кристалла ориентировка его оси может не совпадать с кристаллографической ориентацией подложки. В то же время при топохимических процессах имеет место морфологическая преемственность кристаллических структур [6], названная в работе [7] топохимической памятью. Поддержание кристаллического порядка в структуре твёрдой фазы обеспечивается симметрией межатомных взаимодействий, предопределяющей симметрию расположений атомных центров, т. е. пространственную симметрию кристаллической структуры. Это позволяет рассматривать состояние кристаллической фазы как результат упорядочения положений атомов операциями симметрии его структуры. В настоящей работе закономерности преемственности кристаллических структур при топохимических процессах проанализированы методами теории точечных кристаллографических групп (групп Гесселя) и пространственных (фёдоровских) групп симметрии. С их помощью нами решены следующие задачи: 1) выявление общих кристаллохимических закономерностей структурной эволюции твёрдых фаз при топохимических реакциях; 2) сравнительный анализ топохимических реакций реконструктивного, мероздрического и топотактического типов; 3) количественная оценка неравномерности распределения кристаллических структур по фёдоровским группам с целью определения «структурных предпочтений» кристаллизующихся фаз;

4) выявление количественных закономерностей магнитохимической рекристаллизации карбоната кальция в технических водных системах.

Теоретический анализ

Следуя [8], традиционно полагают, что однозначная корреляция между структурами реагента и продукта реакции существует лишь в том случае, если энергия деформации двумерной решётки новой фазы меньше работы образования её трёхмерного зародыша. Однако понятие двумерной решётки применимо только при наличии у кристалла выраженной спайности. Поверхность кристалла с выраженной спайностью представляет собой совокупность плоскостей спайности – плоскостей с наибольшей возможной для данного кристаллического вещества ретикулярной плотностью. Плоскость спайности имеет морфологически закономерную ретикулярную топологию, симметрия которой описывается двумерными фёдоровскими группами. Каждой из них, за исключением примитивной группы $p1$, соответствует определённый конечный набор трёхмерных фёдоровских групп кристаллических структур, обладающих топохимическим сходством, т. е. ретикулярной сопряжимостью.

Кристаллические структуры распределяются по группам топохимического сходства весьма неравномерно. Чтобы подчеркнуть это, перечислим группы топохимического сходства в порядке возрастания количества структур, входящих в группу.

1. Группа $p3m1$: структуры с симметрией $P3m1$, $P3c1$, $P\bar{3}m1$, $P\bar{3}c1$, $P\bar{6}m2$, $P\bar{6}c2$.

2. Группа $p31m$: структуры с симметрией $P31m$, $P31c$, $P\bar{3}1m$, $P\bar{3}1c$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}2c$.

3. Группа pbm : структуры, изоморфные группам Гесселя bmm и b/mmm .

4. Группа pb : структуры, изоморфные гексагональным группам Гесселя (за исключением $P6$, $P622$, $P6/m$ и $P\bar{6}$; см. далее).

5. Группа $p4m$: структуры, изоморфные группам Гесселя $m3m$, $4mm$ и $4/mmm$.

6. Группа $p4$: структуры, изоморфные тетрагональным и аксиальным кубическим группам Гесселя.

7. Группа $p4g$: структуры, изоморфные инверсионно-тетрагональным и асимморфным тетрагональным группам Гесселя.

8. Группа $p3$: структуры, изоморфные тригональным и кубическим группам Гесселя.

9. Группа $3m$: симморфные структуры, изоморфные группам Гесселя $m3m$, mmm , $4/mmm$ и $6/mmm$.

10. Группа $3m$: симморфные структуры, изоморфные центральным и аксиально-центральным группам Гесселя (за исключением $P6/m$).

11. Группа pm : симморфные структуры, изоморфные ромбическим, тригональным и тетрагональным группам Гесселя планальных, инверсионно-планальных и аксиально-центральных классов, а также группам $\bar{4}3m$, $m3$ и $m3m$.

12. Группа pgg : гемисимморфные и асимморфные структуры, изоморфные ромбическим, тригональным и тетрагональным группам Гесселя планальных, инверсионно-планальных и аксиально-центральных классов, а также группам $\bar{4}3m$, $m3$ и $m3m$.

13. Группа ptg : гемисимморфные и асимморфные планальные структуры с одновременным наличием зеркальной и скользящей симметрии.

14. Группа $p2$: структуры, изоморфные надгруппам моноклинно-аксиальной симметрии.

15. Группа pm : планальные структуры с зеркальной симметрией.

16. Группа pg : планальные структуры с скользящей симметрией.

Топохимическое сходство означает минимальность кристаллохимических различий. При наличии термодинамически близких альтернативных возможностей формирования различных структурных модификаций продукта топохимического синтеза результатом этого синтеза окажется структурная модификация

продукта, топохимически сходственная реагенту. Наглядным примером может служить термическое разложение карбида кремния.

Реакция $\text{SiC} = \text{Si} + \text{C}$ протекает при температурах выше $2830\text{ }^\circ\text{C}$. Кремний не обладает аллотропией и не обнаруживает при стандартном давлении полиморфизма, поэтому структурообразование кремния в ходе этой реакции безальтернативно. В свою очередь, структурообразование углерода в рассматриваемом случае определяется тем, что при температурах выше $1700\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллические решётки всех модификаций карбида кремния соответствуют гексагональной системе [9], т. е. гексагональным либо тригональным группам топохимического сходства. Вследствие этого при термическом разложении SiC углерод образуется в своей гексагональной модификации, т. е. в форме графита, а не в форме кубического алмаза.

Не менее ярким проявлением топохимического сходства представляются ступени Оствальда: последовательность формирующихся при кристаллизации структурных модификаций определяется топохимическим сходством смежных структур. Особого внимания заслуживает случай, когда кристаллический продукт реакции имеет слоистое строение и потому обладает политипизмом, т. е. существует в виде разнообразных модификаций, отличающихся способом наложения двумерных структурных фрагментов, порядком чередования этих фрагментов и периодичностью их повторения вдоль кристаллографической оси *c*. Каждый из таких двумерных фрагментов имеет свой «прототип» среди трёхмерных кристаллических структур и характеризуется своей совокупностью кристаллохимических параметров [9]. Для определённого политипного вещества эти двумерные фрагменты, безусловно, принадлежат к одной группе топохимического сходства. Однако любая такая группа объединяет структуры нескольких кристаллохимических типов и потому не может определять порядок чередования слоёв; в силу их принадлежности к одной группе топохимического сходства возможна даже совместная кристаллизация смеси нескольких политипов. Как следствие, структуры политипных модификаций не могут быть однозначно предопределены термодинамическими условиями топохимического

синтеза. Это обстоятельство серьёзно затрудняет получение таких кристаллических материалов, как карбид кремния и нитрид алюминия.

В большинстве случаев кристаллические реагенты имеют невыраженную спайность: плоские участки на поверхности кристалла отсутствуют либо сочетаются со случайными изломами при явном преобладании последних. Это означает, что ретикулярная топология их реакционных центров лишена какой-либо регулярности. В таких условиях результат рекристаллизационного процесса определяют кристаллохимические барьеры – ограничения выбора положений структурных единиц в кристаллической решётке, накладываемые пространственной симметрией этой решётки.

Кристаллохимические барьеры ограничивают вариативность положений атомов и атомных комплексов, подчиняя степени их свободы фёдоровской группе структуры кристалла.*) Этот эффект можно охарактеризовать количественно, сопоставив каждой фёдоровской группе её кристаллохимический приоритет – относительную частотность (вероятность) реализации данной группы в кристаллических структурах.

Такая количественная характеристика целесообразна потому, что имеет место феномен редких фёдоровских групп: кристаллические структуры «предпочитают» определённые фёдоровские группы, явно «избегая» большинство других [11]. Группы, описывающие 2/3 известных кристаллических структур, составляют ~ 10 % полного перечня фёдоровских групп, основная часть которых – редкие группы, воплощённые лишь в единичных структурах. Некоторые фёдоровские группы вообще являются пустыми, т. е. не реализуются в кристаллических структурах. Речь идёт о группах $P6$, $P622$, $P6/m$, $P\bar{6}$ и группах $P4_2cm$, $P4_2mc$, $P4_22$.

Поворотная гексагональная ось 6 может проходить только через вершину планигона гексагонально-симметричной плоской сетки, перпендикулярной оси 6 . Вследствие этого трансляционно-инвариантные узлы в такой решётке в

*) Имеются основания полагать, что это требование является универсальным и распространяется не только на рекристаллизацию, но и на все кристаллизационные процессы, в том числе на формирование нанокристаллических структур [10].

отсутствие сопутствующей планальной симметрии оказываются антипараллельны, в чём легко убедиться построением соответствующей сетки Кеплера. Инверсионная гексагональная ось $\bar{6}$ тождественна зеркальной тригональной оси: $\bar{6} = 3/m$. Узлы решётки с такой симметрией располагаются в параллельных плоских сетках, перпендикулярных находящимся в межузловых положениях тригональным осям, и обладают плоскостной трансляционной инвариантностью. Однако осевая трансляционная инвариантность этих узлов может быть обеспечена лишь в том случае, если отдельный узел решётки обладает собственной поперечной зеркальной симметрией, что противоречит базовому предположению об отсутствии у узлов какой-либо собственной симметрии. По указанным причинам гексагональные оси, как поворотные, так и инверсионные, могут присутствовать в кристаллических структурах только в сочетании с продольными плоскостями симметрии; в противном случае разбиение кристаллического пространства не обладает ячеечной транзитивностью. Это означает, что пространственная симметрия $P6$, $P622$, $P6/m$ и $P\bar{6}$ в кристаллических структурах невозможна.

В группах $P4_2cm$ и $P4_2tc$ имеем вдоль винтовой оси 4_2 пару взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии m и пару взаимно перпендикулярных плоскостей скользящего отражения c в координатных и диагональных положениях. Действие оси 4_2 есть поворот на угол 90° , совпадающий с углом между плоскостями m и c углом между плоскостями c и притом производимый совместно с трансляцией, идентичной трансляции в плоскости скользящего отражения c . Вследствие этих совпадений сочетание винтовой оси 4_2 с парой взаимно перпендикулярных плоскостей m и парой взаимно перпендикулярных плоскостей c в координатных и диагональных положениях превращает винтовую ось 4_2 в поворотную ось 4 , а обе гипотетические асимморфные группы $P4_2cm$ и $P4_2tc$ – в симморфную группу $P4mm$.

Предположив наличие в некоторой структуре симметрии $P4_222$, в силу совпадения $4_2 = 2$ будем иметь в такой гипотетической структуре три взаимно перпендикулярных поворотных оси 2 , совместное действие которых создаёт

ромбическую симметрию: трансляционно-инвариантные симметрично идентичные узлы решётки находятся в положениях, эквивалентных вершинам ромбической призмы. Однако, поскольку единичное направление этой призмы тетрагонально (ось 4_2), сама призма также должна быть тетрагональна, вследствие чего истинной пространственной симметрии обсуждаемой структуры соответствует группа $P422$.

Для нашего рассмотрения наличие пустых фёдоровских групп имеет принципиальное значение в связи с необходимостью выбора условия нормировки при расчёте кристаллохимических приоритетов фёдоровских групп. Общая методология вероятностных расчётов подобного рода известна [12], однако она основана на формальной замене рассматриваемой кристаллической структуры эквивалентной ей трёхмерной сеткой, узловое точки которой отвечают структурным единицам кристалла, а все рёбра, т. е. структурные связи, равноценны. В реальном кристалле разные структурные связи, как правило, различаются по своей значимости. По этой причине при проведении расчёта кристаллохимических приоритетов (см. таблицу) в схему вероятностного кристаллографического анализа [12] нами были внесены следующие дополнения и корректировки.

1. Вероятность для произвольного атома занимать какую-либо из эквивалентных позиций некоторой орбиты определённой фёдоровской группы выражается частным от деления кратности этой орбиты на общее число атомов в элементарной ячейке, определяемым с учётом кратности, вносимой типом ячейки (удвоение для базоцентрированных и объёмноцентрированных ячеек, учетверение для гранецентрированных ячеек).

2. Для каждой фёдоровской группы исключаются правильные системы точек, которые не могут реализоваться в кристалле в силу чисто геометрических причин.

3. При построении набора порождающих элементов фёдоровской группы в качестве четырёх первичных генераторов используются элементарная ячейка и элементарные трансляции, затем из набора порождающих элементов, отра-

жённых в международном обозначении фёдоровской группы, извлекаются центрирующие трансляции, после них – операции вращений со сдвигом, порождающие трансляции вдоль соответствующих направлений, и на завершающем шаге – все остальные вращения.

4. Элементы симметрии, не накладывающиеся друг на друга (допускается простое пересечение элемента, содержащего трансляцию), создают кристаллохимические барьеры независимо. Элементы симметрии группы, накладывающиеся друг на друга, взаимно усиливают создаваемые кристаллохимические барьеры с кратностью, определяемой порядком подгруппы соответствующего элемента.

Помимо этого, нами учитывалось, что кристаллохимические барьеры действуют совместно с энергетическими барьерами, что даёт преимущества компактным структурам.

Наиболее компактны регулярные заполнения пространства правильными либо полуправильными многогранниками (полиэдрами) и шаровые укладки. Однако кристаллическая решётка также может стабильной и компактной за счёт своей динамичности, т. е. способности к взаимной подстройке атомных комплексов. Для такой подстройки решётка должна обладать плоскостями скользящего отражения и/или винтовыми осями симметрии. Стабильность динамичной структуры дополнительно повышается при наличии у неё центра симметрии, обеспечивающего антиравенство межатомных сил. Высокая симметрия подавляет динамичность решётки, тогда как слишком низкая симметрия означает вырождение одного из ключевых факторов стабильности решётки. С этой точки зрения оптимальна моноклинная центросимметричная структура $P2_1/c$, сочетающая низшую непримитивную винтовую ось и перпендикулярную ей плоскость скользящего отражения. Решётка окажется «достаточно динамичной» при моноклинной центросимметричности и наличии хотя бы одного из двух названных трансляционных элементов (группы $P2_1/m$, $C2/c$, $P2/c$) либо непримитивности её ячейки (группа $C2/m$). В то же время, симморфная группа $P2/m$ не обеспечивает динамичность структуры и должна быть отнесена к редким.

Редкие фёдоровские группы естественно противопоставить преимущественным группам, к которым мы относим фёдоровские группы динамичных моноклинных решёток и группы, симметрию которых воплощают полиэдрические модели и модели шаровых упаковок. Среди преимущественных преобладают группы centrosymmetric голоэдрических классов, однако при проявлении гиперкоординационных эффектов (неразграниченность первой и второй координационных сфер, нечётная координация и т. д.) кристаллохимически предпочтительными оказываются ацентричные ацентричные тригонально-планальные структуры с симметрией $P3m1$, $P\bar{6}m2$ и $P6_3mc$, для которых нами получена следующая оценка их относительной частотности:

$$P3m1 : P\bar{6}m2 : P6_3mc = 32.3 : 10.2 : 1. \quad (1)$$

В отсутствие гиперкоординационных эффектов относительная частотность наиболее вероятных структур выражается следующим соотношением:

$$P2_1/c : P6_3/mmc : Fm\bar{3}m : I4_1/amd : Fddd : Cmcm : R\bar{3}m : G_1 : G_2 : I4/m : R\bar{3} : G_3 : P\bar{3}m1 = \\ = 146.17 : 20.48 : 10.34 : 4.09 : 3.38 : 3.30 : 2.90 : 1.74 : 1.69 : 1.60 : 1.54 : 1.24 : 1. \quad (2)$$

Здесь G_1 соответствует группе $P6_322$, $P4_2/mnm$, $P3_{1,2}21$, $Cmca$, $Fdd2$ либо $C2/m$; G_2 соответствует группе $P6_222$, $I4/mmm$ либо $Pmna$; G_3 соответствует группе $P4/mmm$ либо $P4/mbm$.

Причиной парадоксальной кинетической устойчивости термодинамически нестабильных кристаллических фаз является высокий кристаллохимический приоритет их структур. В то же время, кристаллизация структуры редкого (т. е. маловероятного) типа возможна лишь при условии термодинамической стабильности, т. к. редкость фёдоровской группы указывает на низкую «кристаллохимическую целесообразность» соответствующей структуры.

Иллюстрацией к сказанному может служить диморфизм оксидов ртути (II) и свинца.

Термодинамически устойчивая красная модификация HgO (монтроидит) имеет структуру редкого типа (пр. гр. $Pnma$), тогда как нестабильная жёлтая модификация имеет структуру преимущественного типа (пр. гр. $P3_1,2I$). Оксид свинца (IV) PbO₂ 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 ($Pbcn : P4_2/mnm = 5,37 : 1$). Вследствие этого результатом синтеза PbO₂ оказывается смесь двух его модификаций, в которой преобладание какой-либо модификации определяется кислотностью среды, природой прекурсоров, примесями и т. п. [13]. У оксида свинца (II) PbO также существуют две модификации: массикот и литарж. Массикот имеет ромбическую структуру (пр. гр. $Pbca$), а структуре литаржа, следуя [14], традиционно приписывают пр. гр. $P4/nmm$. Между тем, такое соотношение структур термодинамически устойчивого массикота и метастабильного литаржа невозможно, поскольку структуре с пр. гр. $P4/nmm$ соответствует пониженный кристаллохимический приоритет ($Pbca : P4/nmm = 14,29 : 1$).

Предопределяя частотность структур, кристаллохимические барьеры тем самым задают характер преобладания этих структур при топохимической рекристаллизации, т. е. определяют корреляцию между группами симметрии структур реагента и продукта реакции. Если кристаллической структуре реагента соответствует группа Гесселя g_I , а кристаллической структуре продукта реакции – группа Гесселя g_{II} , то всегда

$$g_I \supset g_{II}. \quad (3)$$

При этом для мероздрических реакций

$$g_I \supset g_{II}, \quad (4)$$

а для топотактических реакций

$$g_I \subseteq g_{II}. \quad (5)$$

При реконструктивных превращениях групповая подчинённость типа (4) или (5) отсутствует, и кристаллические структуры реагента и продукта реакции связаны между собой только соотношением (3).

Далее мы рассмотрим каждый из трёх вариантов (3)-(5) по отдельности.

Реконструктивные превращения

Реконструктивные превращения, рассматриваемые здесь как переходы $g_I \Rightarrow g_{II}$, подчиняющиеся соотношению (3) при отсутствии добавочного ограничения (4) либо (5), могут быть двух видов: **A)** переход из гексагирной подгруппы гексагональной голоэдрии $6/mmm$ в изометрическую подгруппу кубической голоэдрии $m\bar{3}m$ либо тетрагирную подгруппу тетрагональной голоэдрии $4/mmm$; **Б)** переход между тетрагирной подгруппой тетрагональной голоэдрии и тригирной подгруппой гексагональной голоэдрии либо переход между примитивной планальной группой и примитивной аксиальной группой.

Хорошо известно, что топохимическая реакция лимитируется образованием и ростом ядер – зародышей продукта реакции. Так как молярные объёмы реагента и продукта реакции заведомо различны, рост ядер продукта реакции вызывает упругие напряжения в кристалле реагента. Отсутствие групповой подчинённости между структурами реагента и продукта реакции при реконструктивном превращении означает, что обусловленные этими напряжениями искажения кристаллической структуры реагента «не свойственны» его решётке. Вследствие этого реакция реконструктивного типа протекает в две стадии.

На первой стадии формируется промежуточная решётка, обеспечивающая групповую соподчинённость симметрии структур реагента и продукта реакции и тем самым минимизирующая реакционные напряжения в кристалле реагента. В случае **A** – эта промежуточная решётка имеет пониженную симметрию, в случае **Б** – повышенную симметрию. Реакционные напряжения обладают из-

быточной энергией Гиббса и потому способны ускорять реакцию на её второй стадии – в ходе релаксационной трансформации промежуточной решётки в решётку продукта реакции. Удельный вклад энергии реакционного напряжения тем больше, чем мельче кристаллы реагента. В монокристалле реакционные напряжения могут оказаться слишком слабыми, и тогда скорость топохимической реакции быстро достигает максимума; реакция, едва начавшись, практически сразу замедляется. Измельчение реагента повышает не только степень его конверсии, но и вероятность его последующего самодробления, дополнительно ускоряющего реакцию. При этом реакционные напряжения вызывают физическое (опережающее) самодробление: физический процесс развития трещин опережает химическую реакцию. Если же кристаллическая фаза имеет макроскопические несовершенства строения, то топохимическая реакция может избирательно проникать в реагент вдоль межблочных границ, вызывая химическое (сопровождающее) самодробление.

В случае *A* группы Гесселя структур реагента и продукта реакции имеют общую неединичную подгруппу, соответствующую сохраняющимся в ходе реакции признакам кристаллохимической общности обеих структур: тригональной симметрии (при переходах с участием кубических структур), осевой симметрии (при переходе между одноосными структурами) и т. п.

В случае *B* у структур реагента и продукта реакции такая общность отсутствует, т. к. у их групп Гесселя отсутствует общая неединичная подгруппа. По этой причине такие превращения протекают наиболее медленно, а их промежуточная ступень определяется общей надгруппой *G*. Соответственно, первая стадия реакционного процесса в случае *B* – разупорядочение исходной кристаллической структуры реагента, повышающее её симметрию до надгрупповой. Если превращение соответствует переходу между ацентричной тригирной группой и тетрагирно-инверсионной группой, то $G = \bar{4}3m$; если же переход совершается между примитивной планальной группой и примитивной гексагирной группой, то $G = 6mm$. Для прочих переходов, соответствующих случаю *B*, $G = m\bar{3}m$.

Возможны изохимические реконструктивные превращения – термоиндуцированные структурные трансформации без изменения состава. В большинстве случаев нагрев, повышая интенсивность тепловых колебаний, оказывает разупорядочивающее действие, т. е. создаёт предпосылки для повышения симметрии. В частности, именно такая термическая корреляция структур – повышение симметрии кристаллической решётки при повышении температуры – свойственна топотактическим процессам (см. далее). В то же время, для процессов реконструктивного типа характерно отсутствие термической корреляции структур. При этом реконструктивный механизм изохимического превращения наиболее вероятен тогда, когда кристаллическая решётка низкотемпературной модификации обладает псевдосимметрией и потому склонна к радикальной перестройке при термоиндуцированном разупорядочении её структурных единиц.

Мероэдрические реакции

Вариант (4) означает, что сопровождающий реакцию рекристаллизационный процесс приводит к мероэдрическому искажению структуры реагента, т. е. понижению её симметрии в соотношении «группа-подгруппа». Понижение симметрии кристаллической структуры может быть не только результатом рекристаллизации, но и следствием деформации кристалла [15]. Накладываясь на изменение симметрии структуры в ходе рекристаллизации, деформационная диссимметризация может способствовать топохимическому процессу либо подавлять его. Ввиду этого обстоятельства деформационная диссимметризация может существенно влиять на характер и результат рекристаллизационной перестройки твёрдой фазы реакционной смеси.

В идеальном случае (реагент – монокристаллический) деформационные напряжения легко создать анизотропным механическим воздействием. Другими словами, ходом топохимической реакции можно управлять, деформируя монокристалл реагента. Близкая по своей сущности идея была высказана в работе [16] в связи с обнаружением зависимости скорости химической коррозии от

знака деформации. Этот эффект, обусловленный неоднородностью поверхностной энергии пластины вследствие её деформации (растяжение выпуклой стороны и сжатие вогнутой стороны), является топохимическим аналогом известного в материаловедении феномена концентрации напряжений. Более общий топохимический эффект деформационной диссимметризации структуры наиболее наглядно проявится при изохимических превращениях. Структурное превращение мероздрического типа можно индуцировать анизотропным деформационным воздействием с адекватной симметрией – сдвиговой деформацией, изгибом или кручением. При этом для топотактических превращений будет иметь место обратный эффект – подавление рекристаллизационного процесса (см. далее).

Обычно твёрдая фаза реакционной смеси находится в поликристаллическом состоянии, а деформационное воздействие на неё является изотропным (барическим). В таких условиях эффект деформационной диссимметризации сводится к тому, что барическое воздействие, подавляя подвижность структурных единиц, уменьшает вариативность их позиций, т. е. усиливает влияние кристаллохимических барьеров. В результате создаются предпочтительные условия для кристаллической фазы с более вероятным типом структуры.

Топотактические реакции

Соотношение (5), критериализующее топотактические реакции, означает, что при таких реакциях релаксация реакционных напряжений обеспечивается когерентностью структуры растущего кристалла продукта реакции относительно кристаллической решётки исходного вещества. Вследствие этого продукт топотактической реакции закономерно ориентирован относительно реагента.

Упомянутая ориентация будет кристаллографически регулярной по отношению к реагенту, если группа g_1 соответствует средней кристаллографической категории, т. е. если структура реагента одноосна. Примерами таких топотактических реакций могут служить дегидратация портландита Ca(OH)_2 (пере-

ход $\bar{3}m \Rightarrow m\bar{3}m$), образование гематита Fe_2O_3 при разложении ильменита FeTiO_3 (переход $\bar{3} \Rightarrow \bar{3}m$) и т. д.

Если же группа g_1 соответствует высшей кристаллографической категории (т. е. в структуре реагента нет единичных направлений) либо низшей кристаллографической категории (в структуре реагента несколько единичных направлений), то продукт реакции может иметь несколько различных ориентаций по отношению к реагенту. В частности, такая ориентационная неоднозначность наблюдается при формировании орторомбической структуры форстерита в ходе дегидратации моноклинного хризотила.

Изоморфность структур реагента и продукта топотактической реакции благоприятствует её протеканию. В то же время, чем сильнее выражена мероздричность структуры реагента по отношению к структуре продукта, тем больше затруднена топотактическая реакция. Как следствие, имеют место две закономерности.

Во-первых, топотактическое превращение в монокристалле можно подавить внешним деформационным воздействием с адекватной симметрией – сдвиговой деформацией, изгибом или кручением. Такое подавление способна обеспечить, например, сдвиговая деформация монокристалла бадделеита ZrO_2 , который в отсутствие деформирующего воздействия испытывает при нагревании до температуры $\sim 1150^\circ\text{C}$ переход в модификацию со структурой искажённого флюорита.

Во-вторых, чем сильнее выражена мероздричность структуры реагента по отношению к структуре продукта топотактической реакции, тем выше вероятность её протекания с промежуточными изохимическими (полиморфными) превращениями. Классический пример процесса с таким ступенчатым течением – дегидратация кристаллогидратов [17].

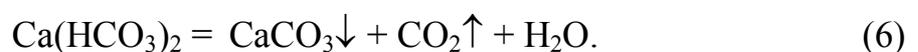
Руководствуясь вышесказанным, можно прогнозировать ступенчатость дегидратационной трансформации датолита CaBSiO_4OH (пр. гр. $P2_1/c$) в окаямалит $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (пр. гр. $P\bar{4}2_1m$). Датолиту, как и другим водным боросилика-

там кальция, свойственен полиморфизм. Имеются также указания [18] на существование полиморфной модификации у окаямалита. Однако если сам факт полиморфного перехода в окаямалите при температуре $\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ установлен вполне убедительно, то предварительные данные о структуре его высокотемпературной модификации нуждаются в уточнении. В самом деле, согласно [18], при полиморфном превращении окаямалита дифракционная картина изменяется незначительно, т. е. топология боросиликатного слоя в его структуре практически не изменяется. В отсутствие радикальной перестройки атомных группировок переход в высокотемпературную структурную модификацию должен сопровождаться повышением симметрии структуры. Между тем, по предположению [18], структуре высокотемпературной модификации окаямалита соответствует пр.гр. $P2_12_12$, что не может не вызывать сомнения.

Магнитохимическая рекристаллизация

Отдельного обсуждения заслуживает топохимическая рекристаллизация карбоната кальция, индуцируемая магнитным полем.

Хорошо известно, что при нагревании природной («жесткой») воды до температуры $\sim 50\text{-}55\text{ }^\circ\text{C}$ растворенный в ней гидрокарбонат кальция начинает разлагаться:



Кристаллизующийся при этом карбонат кальция образует накипь, создающую серьезные технические трудности. Однако если подвергнуть нагреваемую воду омагничиванию, то выделяющийся в ходе реакции (6) карбонат кальция кристаллизуется не в форме кальцита (пр. гр. $R\bar{3}c$), образующего плотную трудноудаляемую накипь на поверхностях, а в форме арагонита (пр. гр. $Pnma$), остающегося во взвешенном состоянии либо образующего легкоудаляемые отложения [19]. Об отчетливо выраженном ослаблении накипеобразования в маг-

нитном поле многократно сообщалось по результатам опытов, различавшихся исходными характеристиками обрабатываемой воды и в ещё большей степени различавшихся временным режимом обработки, гидродинамическими особенностями конструкции аппаратуры и т. п. (см. обзоры [20], [21]). Такая независимость противонакипного эффекта магнетизации воды от немагнитных факторов указывает на наличие у этого явления фундаментальных предпосылок. Проанализируем их.

Протекание кристаллизации карбоната кальция в водном растворе существенно зависит от температуры. Для оценки её влияния нами был проведён расчёт констант скорости реакций образования обеих модификаций карбоната кальция. Результаты этого расчёта, выполненного с использованием данных [22], представлены на рисунке 1.

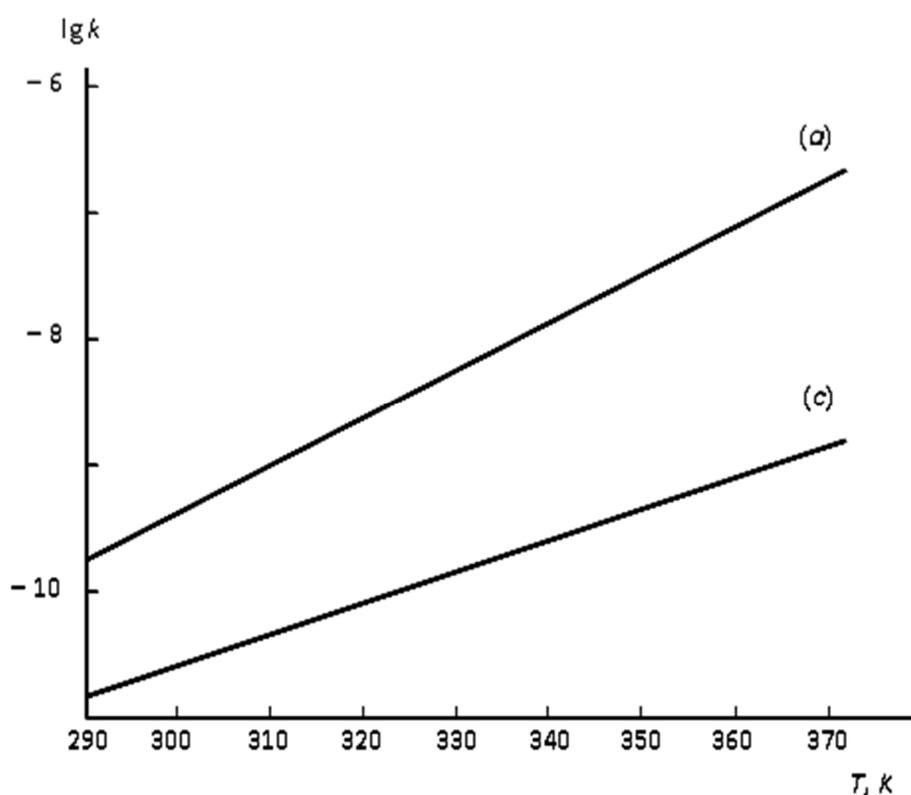


Рис. 1. Температурная зависимость констант скорости реакций образования карбоната кальция: *a* – арагонит, *c* – кальцит

Хорошо видно, что константа скорости реакции образования арагонита существенно превосходит константу скорости реакции образования кальцита. Благодаря этому достаточно инициировать магнитным полем выделение CaCO_3 в форме арагонита, после чего при дальнейшем нагреве воды воздействие магнитного поля не обязательно. Ввиду отсутствия у структур арагонита и кальцита топохимического сходства кристаллизация кальцита на зародышах арагонита невозможна, вследствие чего при повышении температуры процесс образования арагонитовой модификации необратим.

При стандартном давлении в широком диапазоне температур, включающем интересующий нас интервал $273^\circ\text{K} < T < 373^\circ\text{K}$, термодинамически устойчивой фазой CaCO_3 является кальцит: $\Delta G_c < \Delta G_a$, где ΔG_c – молярная энергия Гиббса образования кальцита, ΔG_a – молярная энергия Гиббса образования арагонита. Проведённый нами по справочным данным [22] расчёт показал (см. рисунок 2), что запрещающая образование арагонита отрицательная величина $\delta G = \Delta G_c - \Delta G_a$ с ростом температуры возрастает по модулю, что усугубляет термодинамический запрет на кристаллизацию арагонита вместо кальцита при нагревании воды в обычных условиях.

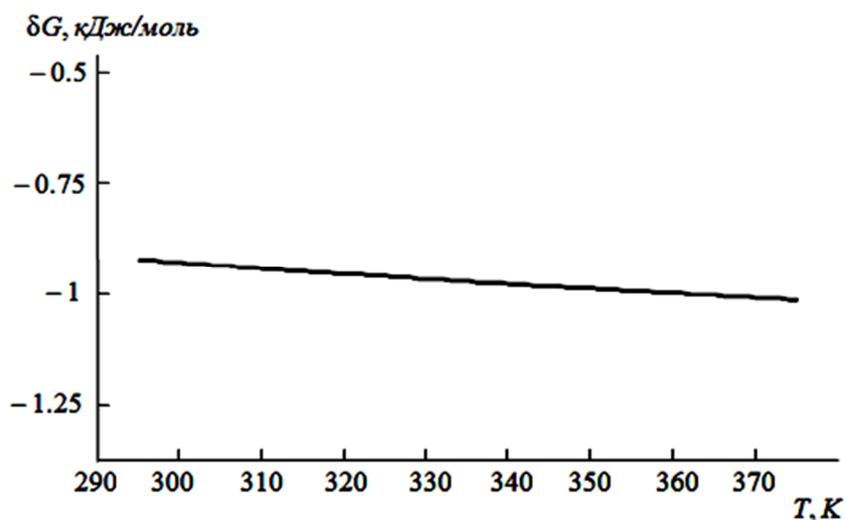


Рис. 2. Температурная зависимость разности молярных энергий Гиббса образования модификаций карбоната кальция

Однако абсолютная величина δG весьма мала (~ 1 кДж/моль), а её возрастание по мере нагрева воды выражено очень слабо. К тому же, арагонит обладает более высоким кристаллохимическим приоритетом, поскольку $Pnma: R\bar{3}c = 49.36: 1$. Благодаря этому вышеупомянутый запрет образования арагонита легко снимается воздействием магнитного поля, причём величина необходимой для этого напряжённости поля $h \sim 5$ кЭ (что соответствует магнитной индукции ~ 0.5 Тл) не требует температурной корректировки [23].

Для противонакипной обработки воды её омагничивание должно производиться одновременно с нагревом до температуры $\sim 50-55$ °С. Тем самым обеспечивается формирование кристаллизационных зародышей арагонитовой модификации, что, в свою очередь, задаёт нужное направление кристаллизационного процесса, необратимого при дальнейшем нагреве. Противонакипный эффект в воде, обработанной в указанном температурно-магнитном режиме, будет сохраняться в течение промежутка времени, необходимого для растворения зародышей арагонитовой фазы, образовавшихся в ходе омагничивания воды.

Вышесказанное относится к первичному противонакипному эффекту – подавлению образования кальцитовой накипи путём омагничивания воды. Наряду с этим, возможен также вторичный противонакипный эффект – удаление уже существующей кальцитовой накипи под действием магнитного поля.

Вторичный эффект обусловлен двумя факторами. Во-первых, растворимость арагонита в воде существенно больше растворимости кальцита [21]. Во-вторых, растворимость карбонатов повышается с ростом парциального давления углекислого газа в растворе [24].

Рост парциального давления углекислого газа, образующегося в результате разложения гидрокарбоната кальция, интенсифицирует переход «кальцитовых» ионов Ca^{2+} в раствор. При $h \neq 0$ указанные ионы будут формировать арагонитовую фазу, выделение которой обеспечивается не только повышенным кристаллохимическим приоритетом её структуры, но и значительно более высокой, нежели у кальцита, растворимостью, т. е. существенно меньшей склонностью арагонита к пересыщению раствора. В результате магнитное поле ин-

дуцирует рекристаллизационную трансформацию присутствующего в реакционной системе кальцита в арагонит. Внешне это проявляется как удаление уже существующей накипи.

Важно подчеркнуть, что такое удаление требует непрерывного воздействия магнитного поля. Это принципиально отличает вторичный противонакипный эффект от первичного, для которого достаточно инициирующего омагничивания воды в начале её прогрева (до температуры $\sim 50-55\text{ }^{\circ}\text{C}$). Другое принципиальное различие между первичным и вторичный эффектами – рабочий интервал температур: омагничивание горячей воды (свыше $55-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) целесообразно только с точки зрения вторичного противонакипного эффекта.

Конструктивная схема устройства для реализации вышеописанных магнитохимических эффектов представлена на рисунке 3. Токовая обмотка 1, подключаемая к источнику постоянного напряжения при помощи зажимов 2, располагается на внешней поверхности корпуса 3, во внутреннем пространстве которого находится змеевик 4 для пропускания воды в магнитном поле соленоидальной обмотки.

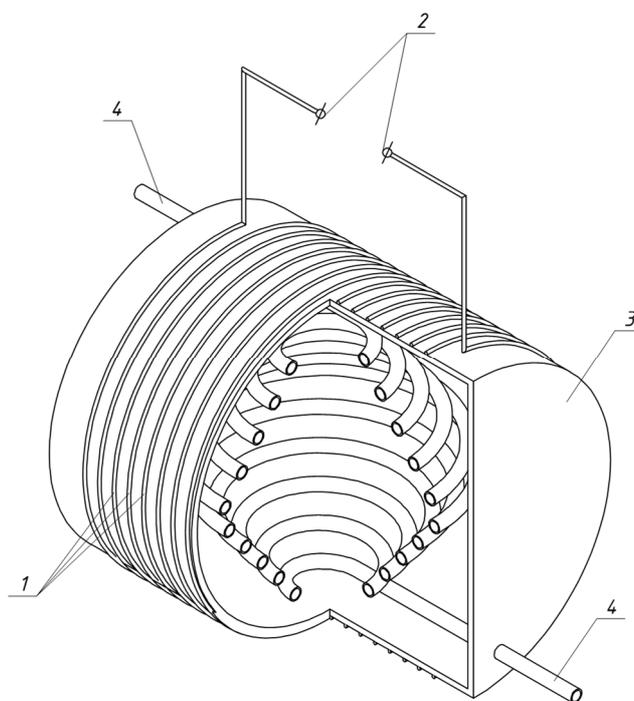


Рис. 3. Принципиальная конструктивная схема устройства для магнитоиндуцированной рекристаллизации карбоната кальция в воде

Относительная частотность реализации фёдоровских групп в кристаллических структурах

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
<i>P1</i>	0,0075781220	<i>Aba2</i>	0,0009543585
<i>P$\bar{1}$</i>	0,2204929132	<i>Fmm2</i>	0,0001392847
<i>P2</i>	0,0001341261	<i>Fdd2</i>	0,0033196198
<i>P2₁</i>	0,0378235469	<i>Imm2</i>	0,0002888869
<i>C2</i>	0,0073588775	<i>Iba2</i>	0,0005261868
<i>Pm</i>	0,0001392847	<i>Ima2</i>	0,0003301564
<i>Pc</i>	0,0040031468	<i>Pmmm</i>	0,0009337237
<i>Cm</i>	0,0008073357	<i>Pnnn</i>	0,0000567456
<i>Cc</i>	0,0095384258	<i>Pccm</i>	0,0000335315
<i>P2/m</i>	0,0003121010	<i>Pban</i>	0,0001547608
<i>P2₁/m</i>	0,0064715820	<i>Pmma</i>	0,0003585293
<i>C2/m</i>	0,0125098338	<i>Pnna</i>	0,0012303486
<i>P2/c</i>	0,0068378493	<i>Pmna</i>	0,0003146804
<i>P2₁/c</i>	0,2963463547	<i>Pcca</i>	0,0005545596
<i>C2/c</i>	0,0801738480	<i>Pbam</i>	0,0014212203
<i>P222</i>	0,0000386902	<i>Pccn</i>	0,0030539470
<i>P222₁</i>	0,0000980152	<i>Pbcm</i>	0,0012845149
<i>P2₁2₁2</i>	0,0033428339	<i>Pnnm</i>	0,0017616941
<i>P2₁2₁2₁</i>	0,0510427011	<i>Pmmn</i>	0,0009517791
<i>C222₁</i>	0,0015837192	<i>Pbcn</i>	0,0079547067
<i>C222</i>	0,0001134913	<i>Pbca</i>	0,0280839320
<i>F222</i>	0,0000644837	<i>Pnma</i>	0,0207327925
<i>I222</i>	0,0002269826	<i>Cmcm</i>	0,0041914391
<i>I2₁2₁2₁</i>	0,0000773804	<i>Cmca</i>	0,0019551452
<i>Pmm2</i>	0,0000902772	<i>Cmmm</i>	0,0007015824
<i>Pmc2₁</i>	0,0003585293	<i>Cccm</i>	0,0003482119
<i>Pcc2</i>	0,0000335315	<i>Cmma</i>	0,0001702369
<i>Pma2</i>	0,0000619043	<i>Ccca</i>	0,0004204336
<i>Pca2₁</i>	0,0066805092	<i>Fmmm</i>	0,0003817434
<i>Pnc2</i>	0,0001134913	<i>Fddd</i>	0,0015811398
<i>Pmn2₁</i>	0,0009930487	<i>Immm</i>	0,0011245954
<i>Pba2</i>	0,0001882923	<i>Ibam</i>	0,0006732096
<i>Pna2₁</i>	0,0126594359	<i>Ibca</i>	0,0002811488
<i>Pnn2</i>	0,0004152749	<i>Imma</i>	0,0011529682
<i>Cmm2</i>	0,0000825391	<i>P4</i>	0,0000954358
<i>Cmc2₁</i>	0,0021150647	<i>P4₁</i>	0,0007041618
<i>Ccc2</i>	0,0001109119	<i>P4₂</i>	0,0000928565
<i>Amm2</i>	0,0002450380	<i>P4₃</i>	0,0007041618
<i>Abm2</i>	0,0000722217	<i>I4</i>	0,0002914662
<i>Ama2</i>	0,0003069423	<i>I4₁</i>	0,0002759901

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
$P\bar{4}$	0,0002450380	$P4/mmm$	0,0023549440
$I\bar{4}$	0,0017178452	$P4/mcc$	0,0001496021
$P4/m$	0,0001031739	$P4/nbm$	0,0001341261
$P4_2/m$	0,0001470228	$P4/nnc$	0,0003069423
$P4/n$	0,0010085247	$P4/mbm$	0,0008176531
$P4_2/n$	0,0013464192	$P4/mnc$	0,0003533706
$I4/m$	0,0016353061	$P4/nmm$	0,0019654625
$I4_1/a$	0,0042533435	$P4/ncc$	0,0008898748
$P422$	0,0000154761	$P4_2/mmc$	0,0002269826
$P42_12$	0,0001160706	$P4_2/mcm$	0,0000902772
$P4_122$	0,0001186500	$P4_2/nbc$	0,0000876978
$P4_12_12$	0,0016043539	$P4_2/nnm$	0,0000928565
$P4_22_12$	0,0001444434	$P4_2/mbc$	0,0002244032
$P4_322$	0,0001186500	$P4_2/mnm$	0,0014805453
$P4_32_12$	0,0016043539	$P4_2/nmc$	0,0003791640
$I422$	0,0000748011	$P4_2/ncm$	0,0002424586
$I4_122$	0,0001547608	$I4/mmm$	0,0050168302
$P4mm$	0,0003121010	$I4/mcm$	0,0014031649
$P4bm$	0,0001753956	$I4_1/amd$	0,0010765757
$P4_2nm$	0,0000825391	$I4_1/acd$	0,0010059454
$P4cc$	0,0000386902	$P3$	0,0004384890
$P4nc$	0,0001160706	$P3_1$	0,0006009879
$P4_2bc$	0,0001005945	$P3_2$	0,0006009879
$I4mm$	0,0002011891	$R3$	0,0015037594
$I4cm$	0,0000773804	$P\bar{3}$	0,0015476083
$I4_1md$	0,0000515869	$R\bar{3}$	0,0082874424
$I4_1cd$	0,0003688466	$P312$	0,0000825391
$P\bar{4}2m$	0,0000386902	$P321$	0,0005519803
$P\bar{4}2c$	0,0000851185	$P3_112$	0,0000257935
$P\bar{4}2_1m$	0,0008150737	$P3_121$	0,0009208269
$P\bar{4}2_1c$	0,0010626910	$P3_212$	0,0000257935
$P\bar{4}m2$	0,0000541663	$P3_221$	0,0009208269
$P\bar{4}c2$	0,0000670630	$R32$	0,0007041618
$P\bar{4}b2$	0,0000799598	$P3m1$	0,0001857130
$P\bar{4}n2$	0,0002140858	$P31m$	0,0001753956
$I\bar{4}m2$	0,0001573402	$P3c1$	0,0001238087
$I\bar{4}c2$	0,0001573402	$P31c$	0,0006267814
$I\bar{4}2m$	0,0005055520	$R3m$	0,0018210191
$I\bar{4}2d$	0,0011478095	$R3c$	0,0015037594

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
$P\bar{3}1m$	0,0002140858	$I2_13$	0,0003069423
$P\bar{3}1c$	0,0007480107	$Pm3$	0,0001367054
$P\bar{3}m1$	0,0020273669	$Pn3$	0,0002682521
$P\bar{3}c1$	0,0008486052	$Fm3$	0,0001650782
$R\bar{3}m$	0,0048517520	$Fd3$	0,0003482119
$R\bar{3}c$	0,0041965978	$Im3$	0,0008073357
$P6_1$	0,0005339249	$Pa3$	0,0018751854
$P6_2$	0,0000438489	$Ia3$	0,0006809477
$P6_3$	0,0015037594	$P432$	0,0000335315
$P6_4$	0,0000361109	$P4_232$	0,0000232141
$P6_5$	0,0005339249	$F432$	0,0000490076
$P6_3/m$	0,0033944209	$F4_132$	0,0000799598
$P6_122$	0,0002888869	$I432$	0,0001109119
$P6_222$	0,0001083326	$P4_132$	0,0001908717
$P6_322$	0,0004023782	$P4_332$	0,0001908717
$P6_422$	0,0001083326	$I4_132$	0,0001031739
$P6_522$	0,0002888869	$P\bar{4}3m$	0,0003327358
$P6mm$	0,0000283728	$F\bar{4}3m$	0,0018003843
$P6cc$	0,0000180554	$I\bar{4}3m$	0,0008124944
$P6_3cm$	0,0002605141	$P\bar{4}3n$	0,0005468216
$P6_3mc$	0,0016456235	$F\bar{4}3c$	0,0001676576
$P\bar{6}m2$	0,0005803531	$I\bar{4}3d$	0,0012277693
$P\bar{6}c2$	0,0001109119	$Pm3m$	0,0046505629
$P\bar{6}2m$	0,0008924541	$Pn3n$	0,0001547608
$P\bar{6}2c$	0,0003482119	$Pm3n$	0,0010988019
$P6/mmm$	0,0026851004	$Pn3m$	0,0001934510
$P6/mcc$	0,0006087259	$Fm3m$	0,0115967449
$P6_3/mcm$	0,0007428520	$Fm3c$	0,0002682521
$P6_3/mmc$	0,060253550	$Fd3m$	0,0010152311
$P23$	0,0000412696	$Fd3c$	0,0001470228
$F23$	0,0001212293	$Im3m$	0,0020299462
$I23$	0,0003920608	$Ia3d$	0,0015372909
$P2_13$	0,0013438399		

Выводы. Если кристалл реагента обладает выраженной спайностью, то его реакционная способность существенно зависит от топохимического сходства с продуктом реакции. Влияние фактора топохимического сходства особенно значимо, когда кристаллический продукт реакции обладает слоистым строением либо условия его синтеза создают предпосылки для оствальдовской (ступенчатой) кристаллизации.

В прочих случаях на протекание топохимических реакций решающее влияние оказывают кристаллохимические барьеры – ограничения возможностей выбора положений структурных единиц в кристаллической решётке, накладываемые симметрией этой решётки. Такие ограничения определяют «структурные предпочтения» кристаллизующейся фазы, которые можно охарактеризовать количественно, сопоставив каждой фёдоровской группе её кристаллохимический приоритет – относительную частотность реализации данной фёдоровской группы в кристаллических структурах (см. таблицу). Отвечающие различным фёдоровским группам кристаллические структуры можно условно разделить на преимущественные и редкие. Среди преимущественных, т. е. кристаллохимически предпочтительных, преобладают centrosymmetric структуры голоэдрических классов, однако при проявлении гиперкоординационных эффектов предпочтительны ацентричные тригонально-планальные структуры $R\bar{3}m1$, $R\bar{6}m2$ и $R6_3mc$, для которых нами получена оценка их относительной частотности (1). В отсутствие гиперкоординационных эффектов относительная частотность наиболее вероятных структур выражается соотношением (2).

Кристаллизация структуры редкого типа возможна лишь при условии её термодинамической стабильности, т. к. редкость фёдоровской группы указывает на низкую «кристаллохимическую целесообразность» соответствующей структуры. В то же время, принадлежность структур к преимущественным кристаллохимическим типам является причиной парадоксальной кинетической устойчивости термодинамически нестабильных кристаллических фаз. Этот эффект, в частности, выразительно проявляется при топохимической рекристаллизации карбоната кальция, индуцируемой магнитным полем в жёсткой природной воде.

На ход топохимической реакции можно влиять, анизотропно деформируя кристалл реагента и тем, способствуя топохимическому процессу, если структура продукта реакции низкосимметрична (мероэдрические реакции), либо подавляя этот процесс, если структура продукта реакции высокосимметрична (топотактические реакции). Аналогичный эффект достигается при барическом

воздействии: снижая подвижность структурных единиц, оно подавляет вариативность их позиций, т. е. усиливает влияние кристаллохимических барьеров. В результате создаются предпочтительные условия для формирования кристаллической фазы с более вероятным типом структуры.

Список литературы

1. Kohlschütter V. Topochemische Reaktionen // *Helvetica Chimica Acta*. 1929. Vol. 12, № 1. P. 512-529.
2. Чернавский П.А., Кузьмичев А.Н. Имитационное моделирование топохимического процесса // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2001. Т. 42, № 5. С. 339-341.
3. Болдырев В.В. Топохимия термического разложения твёрдых веществ // *Успехи химии*. 1973. Т. 42, № 7. С. 1161-1183.
4. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
5. Небольсин В.А., Долгачев А.А., Спиридонов Б.А., Зотова Е.В. Влияние анизотропии свободной межфазной энергии на рост нитевидных кристаллов кремния // *Неорганические материалы*. 2012. Т. 48, № 8. С. 867-872.
6. Фенелонов В.Б. Пористая структура продуктов топохимических реакций // *Кинетика и катализ*. 1994. Т. 35, № 5. С. 795-800.
7. Олейников Н.Н. Эффект топохимической памяти // *Российский химический журнал*. 1995. Т. 39, № 2. С. 85-94.
8. Данков П.Д. Механизм фазовых превращений с точки зрения принципа ориентационного и размерного соответствия // *Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР*. 1943. Т. 16, № 1. С. 82-95.
9. Олейник Г.С., Даниленко Н.В. Политипообразование в неметаллических веществах // *Успехи химии*. 1997. Т. 66, № 7. С. 615-641.
10. Небольсин В.А., Щетинин А.А., Сушко Т.И., Болдырев П.Ю. О постоянстве угла роста нитевидных кристаллов кремния // *Неорганические материалы*. 1996. Т. 32, № 9. С. 1031-1034.

11. Шабловский Я.О. Редкие фёдоровские группы в структурной минералогии // Минералогия. 2019. Т. 5, № 2. С. 3-9.
12. Shmueli U., Weiss G.H. Introduction to Crystallographic Statistics. – Oxford: Oxford University Press, 1995. 184 p.
13. Costa F., da Silva L. Fatores que influenciam a formação da fase β -PbO₂ // Química Nova. 2012. Vol. 35, N 5. P. 962-967.
14. Palache C., Berman H., Frondel C. Dana's system of mineralogy. 7th edition. New York: Wiley, 1944. V. I. P. 514-515.
15. Сидельников А.А. Механические напряжения при твёрдофазных превращениях: влияние на морфологию продукта твёрдофазного превращения. Дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.21 / Ин-т химии твёрдого тела и механохимии СО РАН. Новосибирск, 2011. 327 с.
16. Русанов А.И., Урьев Н.Б., Ерюкин П.В. и др. Открытие эффекта знака деформации в явлениях коррозии под напряжением // Доклады Академии наук. 2004. Т. 395, № 3. С. 364-366.
17. Фирсова Л.П. Топохимический переход полугидрата сульфата кальция в дигидрат в присутствии примесей // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2003. Т. 44, № 5. С. 352-355.
18. Горелова Л.А. Кристаллохимия ряда природных и синтетических боросиликатов и силикатов бария и кальция: дисс. ... канд. Геол.-минер. Наук: 25.00.05. / Санкт-Петербург: С.-Петерб. гос. ун-т, 2017. 128 с.
19. Alomari A.A. Effect of magnetic treatment on temporary hardness of groundwater // Asian Journal of Chemistry. 2019. Vol. 31, № 5. P. 1017-1021.
20. Coey J. Magnetic water treatment – how might it work? // Philosophical Magazine. 2012. Vol. 92, № 31. P. 3857-3865.
21. Chibowski E., Szcześ A. Magnetic water treatment – A review of the latest approaches // Chemosphere. 2018. Vol. 203, № 1. P. 54-67.
22. Speight J. Lange's Handbook of Chemistry (16th Edition). New York, USA: McGraw-Hill Professional Publishing, 2005. 1623 p.

23. Шабловский Я.О. Магнитное управление химическими свойствами неферромагнитных материалов // Химия, физика и механика материалов. 2019. № 4 (23). С. 93-109.

24. Федоренко В.И. Физико-химические свойства воды как основа для технологических расчётов мембранных систем водоподготовки // Мембраны. 2002. № 16. С. 28-38.

References

1. Kohlschütter V. Topochemische Reaktionen. *Helvetica Chimica Acta*, 1929, vol. 12, no 1. P. 512-529.

2. Chernavskij P.A., Kuz'michev A.N. [Imitational modeling for моделирование the topochemical process]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya* [Moscow University Chemistry Bulletin], 2001, vol. 42, no. 5. P. 339-341. (in Russian).

3. Boldyrev V.V. Topochemistry of thermal decomposition of solid substances. *Russian Chem. Reviews*, 1973, vol. 42, no. 7. P. 515-528.

4. Rozovskij A.Ya. *Kinetika topohimicheskikh reakcij* [Kinetics of topochemical reactions]. M.: Himija, 1974. 224 p. (in Russian).

5. Nebol'sin V.A., Dolgachev A.A., Spiridonov B.A., Zotova E.V. Effect of interfacial free energy anisotropy on silicon whisker growth. *Inorganic Materials*, 2012, vol. 48, no. 8. P. 757-762.

6. Fenelonov V.B. The porous structure of products of topochemical reactions. *Kinetics and Catalysis*, 1994, vol. 35, no. 5. P. 736-740.

7. Olejnikov N.N. [Topochemical memory effect]. *Rossiiskij himicheskij zhurnal* [Russian Chemical journal]. 1995, vol. 39, no. 2. P. 85-94. (in Russian).

8. Dankov P.D. *Mehanizm fazovyh prevrashhenij s tochki zrenija principa orientacionnogo i razmernogo sootvetstvija*. *Izv. Sektora fiz.-him. Analiza AN SSSR*. – 1943. Vol. 16, no. 1. P. 82-95. (in Russian).

9. Oleinik G.S., Danilenko N.V. Polytype formation in nonmetallic substances. *Russian Chem. Reviews*, 1997, vol. 66, no. 7. P. 553-580.
10. Nebolsin V.A., Shchetinin A.A., Sushko T.I., Boldyrev P.Yu. Constant growth angle of silicon whiskers. *Inorganic Materials*, 1996, vol. 32, no. 9. P. 905-907.
11. Shablovsky Ya.O. [Rare Fedorov groups in structural mineralogy]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, 2019, v.5, no. 2. P. 3-9. (in Russian).
12. Shmueli U., Weiss G.H. *Introduction to Crystallographic Statistics*. Oxford: Oxford University Press, 1995. 184 p.
13. Costa F., da Silva L. Fatores que influenciam a formação da fase β -PbO₂. *Química Nova*, 2012, vol. 35, no. 5. P. 962-967.
14. Palache C., Berman H., Frondel C. *Dana's system of mineralogy*. 7th edition. New York: Wiley, 1944. V. I. P. 514-515.
15. Sidel'nikov A.A. *Mehanicheskie naprjazhenija pri tvjordofaznyh prevrashhenijah: vlijanie na morfologiju produkta tvjordofaznogo prevrashhenija*. Diss. ... dokt. him. nauk: 02.00.21 / In-t himii tvjordogo tela i mehanohimii SO RAN. Novosibirsk, 2011. 327 p.
16. Rusanov A.I., Ur'ev N.B., Eryukin P.V., Movchan T.G., Esipova N.E. Discovery of the effect of the strain sign in stress corrosion phenomena. *Doklady Physical Chemistry*, 2004, vol. 395, no. 1-3. P. 88-91.
17. Firsova L.P. [Topochemical transition of calcium sulfate semihydrate to dihydrate]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya [Moscow University Chemistry Bulletin]*, 2003, vol. 44. No. 5. P. 352-355.
18. Gorelova L.A. *Kristallohimija rjada prirodnyh i sinteticheskikh borosilikatov i silikatov barija i kal'cija: diss. ... kand. geol.-miner. nauk: 25.00.05*. Saint-Petersburg: S.-Peterb. Gos. Un-t, 2017. 128 p.
19. Alomari A.A. Effect of magnetic treatment on temporary hardness of groundwater. *Asian Journal of Chemistry*, 2019, vol. 31, no. 5. P. 1017-1021.
20. Coey J. Magnetic water treatment – how might it work? *Philosophical Magazine*, 2012, vol. 92, no. 31. P. 3857-3865.

21. Chibowski E., Szcześ A. Magnetic water treatment – A review of the latest approaches. *Chemosphere*, 2018, vol. 203, no. 1. P. 54-67.
22. Speight J. *Lange's Handbook of Chemistry (16th Edition)*. New York, USA: McGraw-Hill Professional Publishing, 2005. 1623 p.
23. Shablovsky Ya.O. Magnetic controlling chemical properties of non-ferromagnetic materials. *Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials]*. 2019, no. 4 (23). P. 93-109. (in Russian).
24. Fedorenko V.I. [Physico-chemical properties of water for technological computing membrane systems]. *Membrany [Membranes]*, 2002, no. 16. P. 28-38.

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

ТРУДНОУСТРАНИМЫЕ ПОТЕРИ БЕТОНА

Д.В. Брызгин, Е.С. Ветохина*

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

**Адрес для переписки: Брызгин Данил Владимирович, E-mail: rwino@mail.ru*

В данной работе производится предложение по расчёту потерь бетона на производстве завода железобетонных конструкций и статистика потерь бетона по России. Установлено, что крупногабаритный мусор – сырьевой ресурс, позволяющий минимизировать расходы и освободить земельные участки от свалок. Также происходит изучение теоретических сведений о преимуществах безотходного производства железобетонных и бетонных изделий, технологии рециклинга бетонных изделий, основанной на инновациях и внедрении «здоровых» технологий, не наносящих вред экологии. Кроме этого, изделия должны в точности соответствовать регламенту технологической карты, принятой на производстве, и всем нормам ГОСТ и СНиП. Также выяснено, что остатки бетона имеют очень широкий спектр применения, поэтому производство железобетонных и бетонных изделий считается одним из самых выгодных производств.

Ключевые слова: железобетонные потери, бетонные потери, крупногабаритные железобетонные изделия, технология рециклинга

HARD TO RECOVER CONCRETE LOSSES

D.V. Bryazgin, E.S. Vetokhina*

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

**Corresponding author: Bryazgin Danil Vladimirovich, E-mail: pwuno@mail.ru*

In this article, a proposal is made for calculating concrete losses in the production of reinforced concrete structures and statistics of concrete losses in Russia. It is established that large-sized garbage is a raw material resource that allows you to minimize costs and free land from landfills. There is also a study of theoretical information about the advantages of waste-free production of reinforced concrete and concrete products, the technology of recycling concrete products based on innovations and the introduction of «healthy» technologies that do not harm the environment. In addition, products must exactly comply with the regulations of the technological map adopted at the production site, and all the standards of GOST and SNiP. It is also found that the remains of concrete have a wide range of applications, which is why the production of reinforced concrete products is considered one of the most profitable industries.

Keywords: reinforced concrete losses, concrete losses, large-sized reinforced concrete products, recycling technology

Введение. Потери – это доля материалов, которую не используют в производстве: затвердевшая в транспортных средствах бетонный раствор или смесь; схватившийся или теряемый в результате рассеивания цемента; осколки кирпича камней, очень мелких блоков и других стеновых материалов и т.п. Потери, которые образуются при следованию правил производства работ по СНиП и ГОСТ, и СП, при рациональном и правильном расходе материалов, относятся к трудноустраняемым потерям (ущербу).

Трудноустраняемые потери, изделий, материалов и конструкций в строительстве, а также естественная убыль материалов при транспортировании – количество материалов, которое не входит в массу продукции (бетонная и растворная смеси, изделия, конструкции и т. п.), возникающее неизбежно и независимо от чего-либо в процессе производства работ при соблюдении всех условий и использовании фирменных материалов, нужных машин и механизмов.

Одна из разновидностей трудноустраняемых потерь – это естественная (присущая) убыль.

Теоретические сведения

Вторичная переработка бетона и железобетона – переработка, направленная на создание вторичного сырья. Большой мусор является сырьевым ресурсом, позволяющим сократить затраты и освободить земельные участки от свалок [1]. Рециклинг – технология, которая позволяет вернуть в оборот, а также повторно использовать остатки на производстве. При её применении происходит вполне логичное использование невозможных природных ресурсов.

Суть технологии рециклинга бетонных изделий содержится в этапном выполнении следующих действий: до загрузки в дробильный комплекс большие остатки бетона необходимо раздробить до подходящих размеров. Для этого используют гидроразрыватели [2, 3]. Молотый бетон загружают в бункер, затем запускают дробилку. После того, как измельчение сделано, весь материал попадает на сито. Сквозь него путем вибрации вторичный щебень отсеивают. Металлические останки сохраняются на сетке. Принцип отделения щебня от металла с помощью сита – традиционен. Среди новейших разработок переработки ЖБ и Б изделий встречаются дробильные комплексы, работа которых в целом основывается на отсеивании с помощью магнитов. Это, прежде всего, улучшает качество работы. Применение таких электромагнитных систем – правильно разделять включения. Польза переработки и утилизации бетонных отходов [4]. При применении рециклинга перевозка строй-отходов становится абсолютно нецелесообразной. Это относится к экономическим выгодам. Ресурсосбережение заключается в том, что нет никакой необходимости брать разрешение на захоронение пыли и хлама, и остатков на таких свалках ТБО, ведь это и так обязательная норма администрации. Везти отходы никуда не нужно. Сокращается ущерб, который наносится экологии. Если изделие переработки не используется подрядчиком на будущем проекте объекта, он распродается всем, кто этого хочет. Для этого клиенты приезжают на своем личном транспорте и вывозят то, что им необходимо. Ещё одно преимущество, которое получается в процессе переработки строй-отходов. Поставщики имеют реализацию сдать

этот железобетон на переработку. Вторичная переработка ЖБ и Б изделий производится абсолютно безвозмездно. Современное производство, которое направлено на защиту окружающей среды и экологии, должно использовать процесс рециклинга. Каждый день усиливают требования, которые предъявляют как к производству [5, 6], так и к приборам. Всё чаще встречаются усовершенствованные, так называемые бассейны-отстойники, отделяющие воду от твёрдых веществ [7-9]. Эта влага с начала повторно используется, чем добавляет безотходное и «чистое» производство. Процесс переработки ЖБ изделий – наиболее необходимая стадия современного производства, основанная на новаторстве и применении «здоровых» технологий, которые не причиняют вред экологии [11-13].

Экспериментальная часть

Объём среднесуточной доставки бетона тележками составляет 260-270 м³.

1. На БСЦ в смену работает 3 бетоносмесителя. При периодичности очистки 1 раз в смену потери бетона составляют:

$$11,44 \times 3 \times 0,006 = 0,206 \text{ м}^3,$$

где 11,44 м² – развернутая поверхность бетоносмесителя; 0,006 м – налипший слой составляющих бетона.

На эстакаде работают 3 бетоновозные телеги. При периодичности очистки 1 раз в смену потери бетона составляют:

$$(4,264 \times 3 \times 0,005) = 0,202 \text{ м}^3,$$

где 4,264 м² – развернутая поверхность бункера-накопителя под бетоносмесителем; 0,005 м – налипший слой составляющих бетона; 9,2 м² – развернутая поверхность телеги; 0,005 м – налипший слой составляющих бетона.

2. Потери бетона при очистке бадей и бетоноукладчиков на формовочных постах: число бадей – 9 шт., число бетоноукладчиков – 4 шт. Очистка 1 раз в смену.

Всего потери бетона в бадьях:

$$9 \times 7 \times 0,005 = 0,315 \text{ м}^3,$$

где 7 м^2 – развернутая поверхность бадьи; $0,005 \text{ м}$ – налипший слой составляющих бетона.

Потери бетонной смеси при очистке б/укладчиков:

$$9,6 \times 0,005 \times 3 = 0,144 \text{ м}^3;$$

$$11,44 \times 1 \times 0,008 = 0,115 \text{ м}^3,$$

где $9,6 \text{ м}^2$ и $11,44 \text{ м}^2$ – развернутая площадь бетоноукладчиков; $0,005 \text{ м}$ и $0,008 \text{ м}$ – налипший слой составляющих бетона.

3. Потери бетона при очистке накопителей и приемных воронок 1 раз в смену.

Число накопителей – 8 шт.

$$8 \times 0,005 \times 9,2 = 0,368 \text{ м}^3,$$

где $9,2 \text{ м}^2$ – развернутая поверхность бункера-накопителя; $0,005 \text{ м}$ – налипший слой составляющих бетона.

Число приёмных воронок – 4 шт.

$$4 \times 0,005 \times 4,264 = 0,085 \text{ м}^3,$$

где $4,264 \text{ м}^2$ – развернутая поверхность бункера-накопителя; $0,005 \text{ м}$ – налипший слой составляющих бетона.

4. Потери бетона при подаче бетонной смеси на н/полигон автотранспортом.

$$14,4 \times 0,008 = 0,091 \text{ м}^3,$$

где $11,4 \text{ м}^2$ – развернутая поверхность бадьи; $0,005 \text{ м}$ – налипший слой составляющих бетона.

Общая потеря бетонной смеси в сутки составляет:

$$(0,206 + 0,202 + 0,315 + 0,144 + 0,115 + 0,368 + 0,085 + 0,072 + 0,091) \times 2 = 3,196 \text{ м}^3$$

$$\text{или } 3,196 / 260 \times 100\% = 1,23 \text{ \%}.$$

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментальной части представлены в табл. 1.

Таблица 1

Общая потеря бетонной смеси

Наименование оборудование, шт	Потери бетона, м ³	Общая потеря бетонной смеси, %
Бетоносмесители	0,206	1,23%
Бетоновозные телеги	0,202	
Бетоноукладчики 1	0,144	
Приёмная воронка	0,085	
Н/полигон	0,091	
Бадьи	0,315	
Накопители	0,368	
Бетоноукладчики 2	0,115	

Заключение. Бетон – это особенно безотходный материал, который приносит выгоду от материализации вторсырья. Процесс переработки, т. е. рециклинг исключает приобретение природных ископаемых для формирования строительной сферы, минимизируя тем самым ущерб окружающей среде и экологию.

гии. Остатки бетона, которые имеют широкую гамму применения, применяются в различных областях, поэтому это одно из самых выгодных производств.

Список литературы

1. Авренюк, А. Восстановление бетонных и железобетонных конструкций / Андрей Авренюк. М.: LAP Lambert Academic Publishing, 2011. 184 с.
2. Ахвердов, И.Н. Акустическая технология бетонов / И.Н. Ахвердов. М.: Стройиздат, 1976. 144 с.
3. Белявский, Л.А. Бетонные дороги / Л.А. Белявский. Л.: Гострансиздат, 2007. 240 с.
4. Берг, О.Я. Высокопрочный бетон / О.Я. Берг. М.: Книга по Требованию, 2012. 208 с.
5. Бетонные и железобетонные конструкции. Без предварительного напряжения арматуры. СП 52-101-2003. М.: ДЕАН, 2005. 128 с.
6. Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения. СНиП 52-01-2003. М.: ДЕАН, 2005. 332 с.
7. Бетоны. Материалы. Технологии. Оборудование. М.: Феникс, 2008. 384 с.
8. Вильямс, Чарлз Бетонный фламинго / Чарлз Вильямс. М.: Пресса, 1995. 448 с.
9. Государственные элементные сметные нормы на строительные и специальные строительные работы. ГЭСН-2001.
10. Вильямс, Чарлз Бетонный фламинго. И глубокое синее море. Сооруди себе рыжий парик / Чарлз Вильямс. М.: Пресса, 1995. 448 с.
11. Ruponen, J. Reducing the moisture sensitivity of linear friction welded birch (*Betula pendula* L.) wood through thermal modification / J. Ruponen, P. Čermák, M. Rhône, L. Rautkari// Journal of Adhesion Science and Technology. 2015. №8. P. 2461-2474.

12. Bicke, S. Modification of beech veneers with low molecular weight phenol formaldehyde for the production of plywood: Comparison of the submersion and vacuum impregnation / S. Bicke, H. Militz // ECWM7. The Seventh European Conference on Wood Modification, Lisbon, PORTUGAL. 2014. P.3.

13. Herold, N. Investigations of wood veneer during furfuryl alcohol modification using DMTA / N. Herold, W. J. Grigsby, R. A. Franich, A. Pfriem // Holz-Roh- und Werkstoff. 2015. № 9. P. 73-80.

References

1. Avrenyuk, Andrey Restoration of concrete and reinforced concrete structures / Andrey Avrenyuk. M.: LAP Lambert Academic Publishing, 2011. 184 p.

2. Akhverdov, I. N. Acoustic technology of concrete / I.N. Akhverdov. M.: Stroyizdat, 1976. 144 p.

3. Belyavsky, L.A. Concrete roads / L.A. Belyavsky. L.: Gostransizdat, 2007. 240 p.

4. Berg, O.Ya. High-strength concrete / O.Ya. Berg. M.: Book on Demand, 2012. 208 c.

5. Concrete and reinforced concrete structures. No prestressing reinforcement. SP 52-101-2003. M.: DEAN, 2005. 128 p.

6. Concrete and reinforced concrete structures. The main provisions. SNiP 52-01-2003. M.: DEAN, 2005. 332 p.

7. Concrete. Materials Technology. Equipment. M.: Phoenix, 2008. 384 p.

8. Williams, Charles Concrete Flamingos / Charles Williams. M.: Press, 1995. 448 p.

9. Williams, Charles Concrete Flamingos. And the deep blue sea. Make yourself a red wig / Charles Williams. M.: Press, 1995. 448 p.

10. State elemental estimated norms for construction and special construction works. GESN-2001.

11. Ruponen, J. Reducing the moisture sensitivity of linear friction welded birch (*Betula pendula* L.) wood through thermal modification / J. Ruponen, P. Čermák, M. Rhême, L. Rautkari // Journal of Adhesion Science and Technology. 2015. №8. P. 2461-2474.

12. Bicke, S. Modification of beech veneers with low molecular weight phenol formaldehyde for the production of plywood: Comparison of the submersion and vacuum impregnation / S. Bicke, H. Militz // ECWM7. The Seventh European Conference on Wood Modification, Lisbon, PORTUGAL. 2014. P. 3.

13. Herold, N. Investigations of wood veneer during furfuryl alcohol modification using DMTA / N. Herold, W.J. Grigsby, R.A. Franich, A. Pfriem // Holz als Roh- und Werkstoff. 2015. № 9. P. 73-80.

Брызгин Данил Владимирович – магистр 1-го года обучения гр. мТМС-191 Воронежского государственного технического университета

Ветохина Екатерина Сергеевна – магистр 1-го года обучения гр. мТМС-191 Воронежского государственного технического университета

УДК 681.586.72

**ОСОБЕННОСТИ РОСТА НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ
КРЕМНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ТРИБРОМИДА БОРА**

Н. Свайкат, А.Н. Корнеева, И.М. Винокурова, Л.В. Ожогина*

*Воронежский государственный технический университет
Российская Федерация, 394026, г. Воронеж, Московский пр., 14*

**Адрес для переписки: Свайкат Нада, E-mail: nada.s84@mail.ru*

В работе изучены закономерности влияния легирующих добавок на кинетические параметры роста нитевидных нанокристаллов (ННК) кремния. Показано, что введение в газовую фазу трибромид бора приводит к существенному увеличению скорости роста ННК. Проведен термодинамический расчет химического состава ростовой атмосферы. На основании полученных результатов сделан вывод о диффузионном характере контролирующей стадии роста ННК кремния. Увеличение скорости роста ННК объяснено увеличением пересыщения в газовой фазе. Помимо увеличения скорости роста ННК в присутствии трибромид бора происходит смещение профиля распределения скорости вдоль реакционной зоны реактора.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, легирование, кремний, скорость роста, трибромид бора

**FEATURES OF ROSTAN-SHAPED SILICON NANOCRYSTALS
IN THE PRESENCE OF BORON TRIBROMIDE**

N. Swaikat, A.N. Korneeva, I.M. Vinokurova, L.V. Ozhogina*

**Corresponding author: Swaikat Nada, E-mail: nada.s84@mail.ru*

The regularities of the influence of dopants on the kinetic parameters of the growth of silicon nanowires (NNK) are studied. It was shown that the introduction of boron tri-bromide into the gas phase leads to a substantial increase in the growth rate of NNK. The thermodynamic calculation of the chemical composition of the growth atmosphere is carried out. Based on the results obtained, it is concluded that the limited stage of the growth of silicon nanowires is diffusive. The increase in the growth rate of NNK is explained by the increase in supersaturating of the gas phase. In addition to an increase in the growth rate of NNK in the presence of boron tri-bromide, a shift in the velocity distribution profile occurs along the reaction zone of the reactor.

Keywords: nanowire, doping, silicon, growth rate, boron tri-bromide

Введение. Одним из основных аргументов в пользу использования полупроводников в электронике является возможность управления уровнем и типом их проводимости при добавлении легирующих добавок [1-3]. Возможность создавать n- и p-области в электронной структуре ННК является ключевым преимуществом квазиодномерных нанокристаллов над углеродными нанотрубками, для которых степень легирования и ширина запрещенной зоны строго ограничены [4, 5]. Однако, пока еще до конца не понятно как легирующее вещество влияет на ростовые процессы и как оно захватывается при капельном росте нанопроволок. Введение в реакционную зону газообразных добавок может изменять условия равновесия в системах с использованием газофазных реакций, оказывать каталитическое ускоряющее или, наоборот, тормозящее (замедляющее) действие на рост ННК в ПЖК (пар→жидкость→кристалл) процессе. При этом добавки могут служить стопорами для движения ступеней, избирательно влиять на поверхностные процессы роста различных граней, изменять скорость образования зародышей и механизм роста кристаллов [6-10].

Целью настоящей работы является изучение влияния боросодержащих компонентов газовой фазы на кинетику роста ННК кремния.

Основная часть

В экспериментах ННК Si выращивали методом водородного восстановления тетрахлорида кремния в открытой проточной системе с участием Cu и Au в качестве катализаторов процесса роста. В качестве легирующей добавки использовался трибромид бора. Выбор данной легирующей добавки обусловлен высокой растворимостью бора в кремнии и достаточно большим коэффициентом распределения (0,8-0,9) [11], облегчающим его встраивание в кристалл. Жидкий BBr_3 , имеющий упругость пара, близкую к упругости пара $SiCl_4$, непосредственно добавлялся в барботер с $SiCl_4$, что позволяло регулировать нужную концентрацию легирующей добавок в парогазовой смеси. Для экспериментов применяли $SiCl_4$ и BBr_3 марки «ос. ч.». Концентрация BBr_3 в жидком $SiCl_4$ составляла ~1,85 % (объемн). Температура в реакционной зоне составляла 1300 К.

Введение трибромида бора в газовую фазу в процессе выращивания ННК приводит к увеличению скорости аксиального роста в 1,5-2 раза (рис. 1) [12].

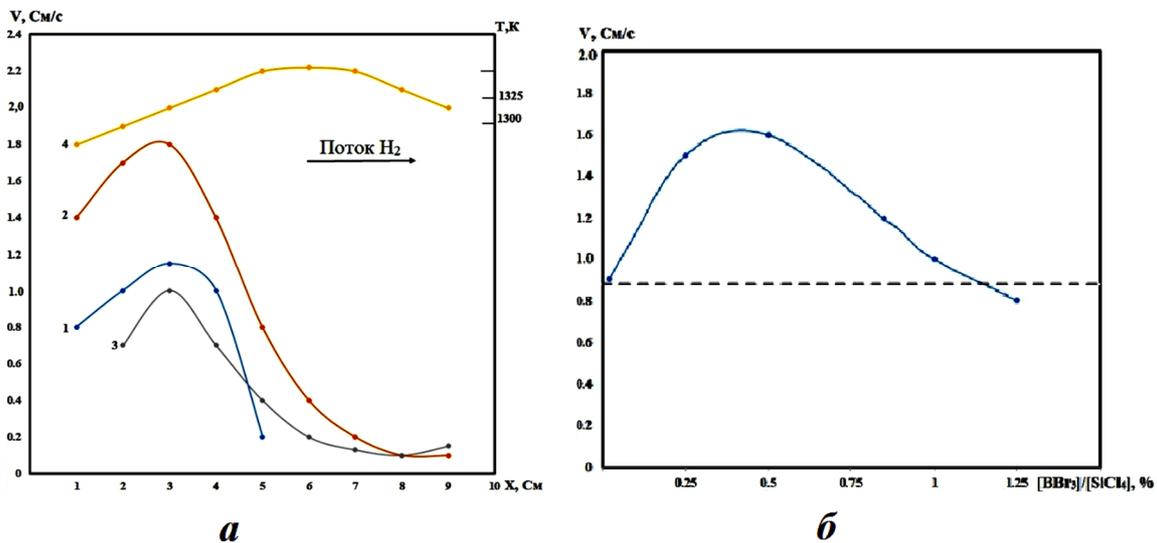


Рис. 1. Распределение скорости роста ННК Si вдоль координаты реактора: 1 – нелегированные ННК; 2 и 3 – ННК легированные бором (~0,18 % и 1,25 %, соответственно); 4 – распределение температуры вдоль реакционной зоны (а) и зависимость скорости роста V от концентрации BBr_3 в газовой фазе (б). Катализатор – Cu. Легирующая примесь – В. Температура процесса 1300 К, молярная концентрация $[SiCl_4]/[H_2]=0,008$, расход газа в реакторе ~20 см³/с

Помимо увеличения скорости роста происходит смещение профиля распределения скорости роста вдоль реакционной зоны реактора для легированных ННК по сравнению с нелегированными на величину ~ 2 см в направлении потока газовой смеси. Аналогичное явление наблюдается и при росте эпитаксиальных пленок кремния по ПК (пар-кристалл)-механизму [13]. Для выяснения причин влияния бор-содержащих компонентов газовой фазы на кинетику роста ННК проведен термодинамический анализ рассматриваемой галоидной системы.

При проведении термодинамического расчета рассматривались 42 компонента, вероятность наличия, которых в газовой фазе достаточно высока (HCl , HBr , SiCl_2 , BnCl_3 , SiCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl , SiHCl_3 , BCl_3 и др.). Между компонентами газовой фазы происходят химические взаимодействия, описываемые множеством химических уравнений. Но в качестве базовых реакций при термодинамическом расчете выбраны реакции атомизации компонентов [14], которые являются независимыми.

В рассматриваемой системе принимается ряд дополнительных условий, которые можно сформулировать в следующем виде [15]:

Общее давление в системе ($P_{\text{общ}}=1$ атм.) равно сумме давлений P_i компонентов

$$\sum_{i=1}^{N_K} P_i = P_{\text{общ}}, \quad (1)$$

где N_K – число компонентов в системе.

В системе поддерживаются постоянными мольные отношения по хлору и брому:

$$\frac{\tilde{Cl}}{\tilde{H}} = 2 \left(\frac{P_{\text{SiCl}_4}}{P_{\text{H}_2}} \right)_{\text{вх}}, \quad (2)$$

$$\frac{\tilde{Br}}{\tilde{H}} = \frac{3}{2} \left(\frac{P_{\text{BBr}_3}}{P_{\text{H}_2}} \right)_{\text{вх}}, \quad (3)$$

где $\tilde{Cl} = \sum_{i=1}^N m P_{Si_k} H_{b1} Cl_{m1} B_{p1} Br_{Q1}$, $\tilde{Br} = \sum_{i=1}^N Q P_{Si_k} H_{b1} Cl_{m1} B_{p1} Br_{Q1}$ ($k1, l1, h1, m1, p1, Q1$ – целые числа).

В процессе роста остается постоянным коэффициент распределения примеси в кристалле [16]:

$$K_i = \frac{\chi_i^k}{\chi_i^c}, \quad (4)$$

где K_i – равновесный коэффициент распределения вещества между двумя фазами; χ_i^c – мольная доля i – й примеси в газовой среде, χ_i^k – мольная доля i – й примеси в кристалле.

Мольную долю χ_i^k – можно выразить через отношение потоков примеси бора и кремния в кристалл

$$\chi_i^k = \frac{j_i^k}{j_{Si}^k} = \frac{\Delta \sum m P_{B_{mQ}}}{\Delta \sum n P_{Si_nQ}}, \quad (5)$$

где B_m и Si_n – количество атомов B и Si соответственно, Q – оставшийся атомный состав соединения. Знак Δ указывает на разность парциальных давлений компонентов в зоне роста и в зоне источника.

Мольная доля χ_i^c равна

$$\chi_i^c = \frac{P_b}{P_{общ}}. \quad (6)$$

При $P_{\text{общ}} = 1$ атм. $\chi_i^c = P_b$. С учетом (5) и (6) выражение для K_i запишется в виде

$$K_i = \frac{P_b (\sum^n P_{\text{Si}n\text{Q}} - P_{\text{SiCl}_4}^0)}{\sum^m P_{\text{B}m\text{Q}} - P_{\text{BBr}_3}^0}, \quad (7)$$

где $P_{\text{BBr}_3}^0$ и $P_{\text{SiCl}_4}^0$ – соответственно давления насыщенных паров трибромиды бора и тетрахлорида кремния в барботере, в котором содержатся названные жидкости.

Решение указанной системы уравнений позволяет определить парциальные давления атомарных H, Cl, B, Br, а также сложных компонентов газовой смеси. Результаты термодинамического расчета состава газовой фазы в системе H–Cl–B–Br для различных температур процесса представлены на рис. 2.

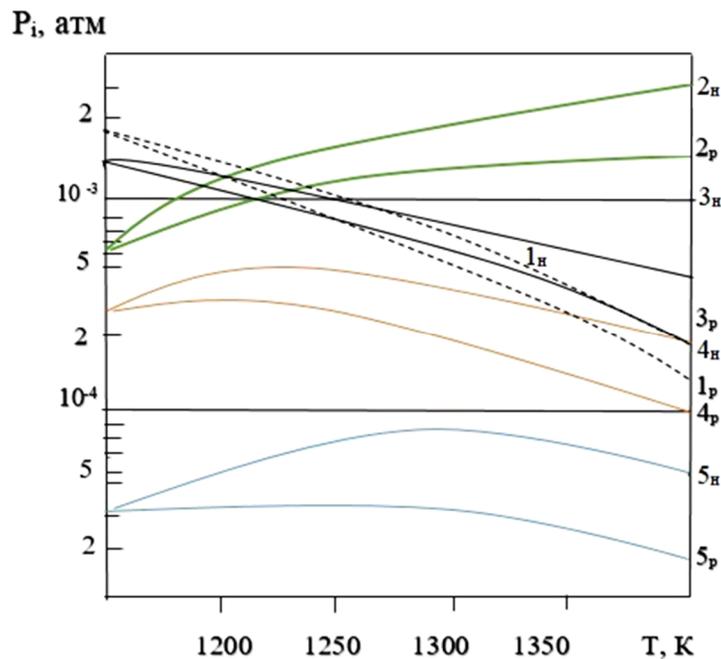
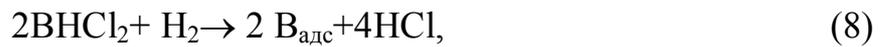


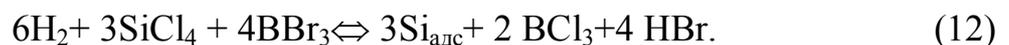
Рис. 2. Зависимость парциальных давлений основных кремнийсодержащих компонентов системы Si–H–Cl–B–Br от температуры: 1 – SiCl₄; 2 – SiCl₂; 3 – SiCl₃; 4 – SiH₂Cl₂; 5 – SiH₃Cl. Индексами н и р обозначено неравновесное и равновесное состояние

Видно, что, помимо основных, наибольшее парциальное давление имеют газové компоненты $\text{B}n\text{Cl}_2$, $\text{B}n\text{Cl}_3$, которые могут обеспечивать выделение дополнительного Si в процессе роста ННК привести к увеличению пересыщения в газовой фазе и скорости аксиального роста



Увеличение скорости роста НК Si в присутствии BBr_3 , связанное с увеличением пересыщения в газовой фазе, еще раз подтверждает диффузионную природу контролирующей стадии ПЖК-роста [17].

Таким образом, введение в газовую фазу трибромида бора приводит к заметному увеличению скорости роста НК. Это связано с высокой восстановительной способностью бора в сравнении с кремнием и малой окислительной активностью брома в сравнении с хлором. В результате вероятны химические превращения, суммарно выражающиеся следующими уравнениями



При этом увеличивается парциальное давление Si и увеличивается пересыщение в газовой фазе, что и обеспечивает повышение скорости роста НК, а парциальные давления побочных продуктов реакции снижаются.

Таким образом, до введения BBr_3 в газовую фазу на каждый свободный атом Si приходилось только 4 молекулы HCl (в суммарной реакции). Участие в реакциях BBr_3 приводит к образованию 4-х молекул BCl_3 и 12 молекул HBr на каждые три атома Si. Можно подсчитать, что доля побочных продуктов реакции в последнем случае незначительно снижается (приблизительно на 20-25 %), а, следовательно, также понижается и их парциальное давление. При этом давление отходящих газов понижается на четверть, а скорость роста НК в присутствии трибромида бора увеличивается в 1,5-2 раза.

Заключение. Полученные результаты увеличения скорости роста ННК Si в 1,5-2 раза при добавлении в газовую фазу боросодержащего компонента (BBr_3) свидетельствуют о том, что кристаллы, по существу, являются индикаторами газодинамических и химических процессов, протекающих в реакционной зоне. Влияние боросодержащих компонентов газовой фазы на кинетику роста ННК кремния обусловлено высокой восстановительной способностью бора в сравнении с кремнием и малой окислительной активностью брома в сравнении с хлором. Однако из-за изменчивого характера пересыщений в газовой фазе отличительной особенностью роста ННК в диффузионном режиме является неуправляемость и плохая воспроизводимость.

Список литературы

1. Ефимов И.Е. Микроэлектроника. М.: Высшая школа. 1986. 464 с.
2. Небольсин В.А. О новых подходах к защите микроэлектронных приборов от ионизирующего излучения // Материалы Международной научно-практической конференции «Комплексные проблемы техносферной безопасности». Ч.1. Воронеж, ВГТУ. 2014. С. 43-47.
3. Патент РФ №2440641 Устройство отвода теплоты от кристалла полупроводниковой микросхемы / И.Г. Дроздов, Н.Н. Кожухов, Д.А. Коновалов, Д.П. Шматов, С.В. Дахин, А.Ю. Савинков, В.А. Небольсин // Зарегистр. в ФИПС 20.01.2012 г.
4. Nebolsin V.A., Vorobev A.Yu. About Breakdown and Encapsulation of Catalyst Particles in the Growth of Carbon Nanotubes // Book ID: 150, Book Title: Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties Carbon Cambridge/ Nova Science Publishers, Inc., 2012. Chapter ID: 7618.
5. Shchetinin A.A., Nebolsin V.A., Kozenkov O.D. Silicon whisker sensor // Measurement Techniques, 1989. V.32. N.5. P. 32-34.
6. Небольсин В.А., Щетинин А.А. Рост нитевидных кристаллов // Воронеж: ВГУ, 2003. 620 с.

7. Небольсин, В.А., Щетинин А.А., Даринский Б. М., Попова Е.Е. О зонах питания НК кремния, растущих из газовой фазы, // Известия вузов. Физика, 1989. Т.32. №6. С. 115-116.
8. Nebolsin V.A., Dunaev A.I., Tatarenkov A.F., Shmakova S.S. Scenarios of stable Vapor Liquid Droplet Solid Nanowire Growth // Journal of CrystalGrowth, 2016. V.450. P. 207-214.
9. Kodambaka S., Tersoff J., Reuter M.C., Ross F.M. Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires // Physics. Review Letters, 2006. V. 96. N. 4. P. 096105(1-4).
10. Tang H., Zhu L., Zhao L., et al. Carrier dynamics in Si nanowires fabricated by metal-assisted chemical etching // ACS Nano, 2012.V.6. N. 9. P. 7814-7819.
11. Реньян В.Р. Технология полупроводникового кремния: Пер. с англ. / В.Р. Реньян. М.: Металлургия, 1969. 365 с.
12. Корчагин В.В. Выращивание легированных бором нитевидных кристаллов кремния для чувствительных элементов сенсоров // Автореферат диссертации канд. техн. наук: 05.27.06 / В.В. Корчагин. Воронеж. 15 с.
13. Nishizawa J. Silicon Vapor Phase Epitaxy // Journal of Crystal Growth, 1982. V.56. P. 273-280.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. В 4-х томах. М.: Наука, 1979. Т. 4.
15. Eichfeld S.M., Shen H., Eichfeld C.M., Mohny E. Gas phase equilibrium limitations on the vapor-liquid-solid growth of epitaxial silicon nanowires using SiCl₄ // Journal of Materials Research, 2011. V. 26. N. 17. P. 2207-2214.
16. Щетинин А.А., Небольсин В. А., Козенков О.Д., Татаренков А.Ф., Дунаев А.И., Новокрещенова Е.П. Коэффициент распределения иницирующей примеси и ее влияние на электросопротивление нитевидных кристаллов кремния. Неорганические материалы, 1991. Т. 27. № 7. С. 1342-1344.
17. Батаронов И.Л., Долгачев А.А., Енина Т.А., Небольсин В.А., Хабарова О.С. Математическое моделирование диффузионно-конвективного переноса в

реагирующей газовой системе // В сборнике «Физико-математическое моделирование систем». Матер. VI Междунар. семина., Воронеж. ВГТУ, 2010. С. 85-92.

References

1. Efimov I.E. Microelectronics. M.: Higher School. 1986. 464 p.
2. Nebolsin V.A. About new approaches to the protection of microelectronic devices from ionizing radiation // Materials of the International scientific-practical conference «Complex problems of technosphere safety». Part 1. Voronezh, VSTU, 2014. P. 43-47.
3. Patent RUN. 2440641 Device for removing heat from a crystal of a semiconductor chip / I.G. Drozdov, N.N. Kozhukhov, D.A. Konovalov, D.P. Shmatov, S.V. Dakhin, A.Yu. Savinkov, V.A. Nebolsin // Zaregistr. at FIPS 20.01.2012.
4. Nebol'sin V.A., Vorob'ev A.Yu. About Breakdown and Encapsulation of Catalyst Particles in the Growth of Carbon Nanotubes// Book ID: 150, Book Title: Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties Carbon Cambridge/ Nova Science Publishers, Inc., 2012. Chapter ID: 7618.
5. Shchetinin A.A., Nebol'sin V.A., Kozenkov O.D. Silicon whisker sensor // Measurement Thechniques, 1989. V. 32. N. 5. P. 32-34.
6. Nebolsin V.A., Schetinin A.A. The growth of whiskers // Voronezh: Voronezh State University. 2003. 620 p.
7. Nebolsin, V.A., Schetinin A.A., Darinsky B.M., Popova E.E. About nutrition zones of silicon nanocrystals growing from the gas phase, Izvestiya Vuzov. Physics, 1989. V. 32. № 6. P. 115-116.
8. Nebol'sin V.A., Dunaev A.I., Tatarenkov A.F., Shmakova S.S. Scenarios of stable Vapor Liquid Droplet Solid Nanowire Growth // Journal of CrystalGrowth, 2016. V. 450. P. 207-214.
9. Kodambaka S., Tersoff J., Reuter M.C., Ross F.M. Diameter-Independent Kinetics in the Vapor-Liquid-Solid Growth of Si Nanowires // Physics. Review Letters, 2006. V. 96. N. 4. P. 096105(1-4).

10. Tang H., Zhu L., Zhao L., et al. Carrier dynamics in Si nanowires fabricated by metal-assisted chemical etching // ACS Nano, 2012. V. 6. N. 9. P. 7814-7819.
11. Renyan V.R. Semiconductor Silicon Technology: Per. from English / V.R. Renyang. M.: Metallurgy. 1969. 365 p.
12. Korchagin V.V. Cultivation of silicon filamentous crystals doped with boron for sensitive elements of sensors // Abstract of dissertation Cand. tech. Sciences: 05.27.06 / VV Korchagin. Voronezh. 15 p.
13. Nishizawa J. Silicon Vapor Phase Epitaxy // Journal of Crystal Growth, 1982. V. 56. P. 273-280.
14. Thermodynamic properties of individual substances / Ed. V.P. Glushko. In 4 volumes. M.: Nauka. 1979. T. 4.
15. Eichfeld S.M., Shen H., Eichfeld C.M., Mohny E. Gas phase equilibrium limitations on the vapor-liquid-solid growth of epitaxial silicon nanowires using SiCl₄ // Journal of Materials Research, 2011. V. 26. N. 17. P. 2207-2214.
16. Shchetinin A.A., Nebolsin V.A., Kosenkov O.D., Tatarenkov A.F., Dunaev A.I., Novokreschenova E.P. The distribution coefficient of the initiating impurity and its effect on the electrical resistance of silicon whiskers. Inorganic Materials, 1991. T. 27. № 7. P. 1342-1344.
17. Bataronov I.L., Dolgachev A.A., Enina T.A., Nebolsin V.A., Khabarova O.S. Mathematical modeling of diffusion-convective transport in a reacting gas system // In the collection «Physics and Mathematical Modeling of Systems». Mater. VI International Semin. Voronezh. VSTU, 2010. P. 85-92.

Свайкат Нада – аспирант кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Корнеева Алла Николаевна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Винокурова Ирина Михайловна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Ожогина Лилия Владимировна – инженер кафедры химии и химической технологии, магистр группы мТМС-191 Воронежского государственного технического университета

УДК 544.77

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

М.А. Шведова, А.Ю. Лядова*

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

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

Данная работа посвящена определению критической концентрации мицеллообразования в оксидных системах $AlOOH$, $FeOOH$, $SiO_2 \cdot nH_2O$, полученных золь-гель методом. Данные системы наиболее часто используются для модификации цементного камня, однако дозировка наноразмерных частиц (НРЧ) подбирается экспериментально и никак не обосновывается. В данной работе предпринята попытка обоснования оптимальной концентрации НРЧ для модификации цементного камня через критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Во время золь-гель синтеза используемые в качестве прекурсоров соли алюминия, железа и кремния подвергаются гидролизу с последующим образованием заподимеризованных соединений, которые при достижении определенной концентрации НРЧ могут формировать мицеллы. При этом дальнейшее увеличение концентрации НРЧ будет приводить к снижению их химической активности и, соответственно, ухудшению физико-механических характеристик цементного камня. В связи с этим предполагается, что оптимальная дозировка НРЧ для модификации цементного камня будет соответствовать величине ККМ. Для проведения эксперимента были получены системы $AlOOH$, $FeOOH$, $SiO_2 \cdot nH_2O$ с концентрацией НРЧ 0,001-0,1 % из расчета от массы цемента. Методами кондуктометрии и турбодиметрии исследован процесс мицеллообразования в полученных оксидных системах. На основании изменения физико-химических свойств (оптической плотности и электропроводности) установлено, что область ККМ для всех исследуемых систем находится в диапазоне концентраций НРЧ 0,005-0,01 %.

Ключевые слова: наноразмерные оксиды, золь-гель метод, критическая концентрация мицеллообразования, электропроводность, оптическая плотность

DETERMINATION OF THE CRITICAL MICELLE CONCENTRATION OF NANOSCALE HYDRATED OXIDES OBTAINED BY SOL-GEL METHOD

M.A. Shvedova, A.Yu. Lyadova*

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

**Corresponding author: Maria A. Shvedova, E-mail: marishwedova@mail.ru*

This work is devoted to determining the critical concentration of micelle formation in the AlOOH , FeOOH , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ oxide systems obtained by the sol-gel method. These systems are most often used for modification of cement stone, but the dosage of nanosize particles (NSP) is selected experimentally and is not justified in any way. In this paper, an attempt is made to justify the optimal concentration of NSP for the modification of cement stone through the critical micelle concentration (CMC). During sol-gel synthesis, salts of aluminum, iron, and silicon used as precursors are hydrolyzed to form polymerized compounds, which can form micelles when a certain concentration of NSP is reached. At the same time, a further increase in the concentration of NSP will lead to a decrease in their chemical activity and, accordingly, a deterioration in the physical and mechanical characteristics of the cement stone. In this regard, it is assumed that the optimal dosage of NSP for the modification of cement stone will correspond to the value of the CMC. For the experiment, the systems AlOOH , FeOOH , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ were obtained with a concentration of 0.001-0.1 % of the total cement mass. The process of micelle formation in the obtained oxide systems was studied using conductometry and turbidimetry methods. Based on changes in physical and chemical properties (optical density and electrical conductivity), it was found that the CMC region for all the studied systems is in the range of NSP concentrations of 0.005-0.01 %.

Keywords: nanosize oxides, sol-gel method, critical micelle concentration, electrical conduction, optical density

Введение. В настоящее время актуальным вопросом является создание строительных композитов на основе цемента с высокими эксплуатационными свойствами. Известно, что свойства цементных композитов напрямую зависят от их структуры, которая формируется в результате различных физико-химических процессов и определяется, главным образом, видом гидратных новообразований, пористостью и плотностью. Одним из наиболее распространенных способов управления структурированием цементных систем является введение в исходную сырьевую смесь добавок различной природы и морфологии [1-4]. В настоящее время большой популярностью при модифицировании цементного камня пользуются нанодобавки – углеродные нанотрубки, НРЧ TiO_2 , ZnO_2 , CuO и других [4-10], которые за счет высоких значений поверхностной энергии способствуют ускорению процессов гидратации цемента, снижению пористости и увеличению плотности цементных композитов. Особое внимание уделяется НРЧ SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Такие частицы способны влиять, как на свойства свежей смеси (подвижность, удобоукладываемость), так и на прочностные свойства готового композита [9, 10].

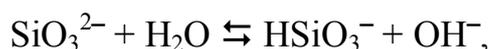
Стоит отметить, что при введении нанодобавок в цементные системы важным вопросом является не только природа и морфология добавки, но также и её дозировка. Так избыточное или недостаточное количество НРЧ в объеме цементной системы может негативно повлиять на структурирование цементного композита, что приведет к ухудшению его физико-механических свойств. Таким образом, для получения цементных материалов и изделий высокого качества необходимо знать оптимальную дозировку НРЧ. Анализ литературных данных показывает, что определение дозировки НРЧ производится экспериментально и никак не обосновывается.

Однако выбор оптимальной дозировки тех или иных НРЧ для модифицирования цементного камня можно обосновать при помощи ККМ. ККМ – это область концентраций, по достижении которой поверхностно-активные вещества, находящиеся в растворе, образуют устойчивые мицеллы. При этом свойства раствора (поверхностное натяжение, вязкость, электропроводность, опти-

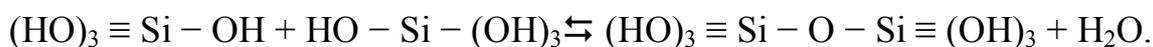
ческая плотность, мутность и т. п.) резко изменяются. Стоит отметить, что мицеллообразование в системах с НРЧ связано с агрегацией и укрупнением частиц. В результате чего будет уменьшаться их поверхностная энергия, а соответственно и химическая активность, что будет приводить к ухудшению качества получаемых композитов при наномодифицировании.

Наиболее простым и распространенным способом получения НРЧ SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 представляется золь-гель метод, для которого в качестве прекурсоров могут использоваться неорганических соли алюминия, железа и кремния. Известно, что соли данных металлов в водных растворах подвергаются гидролизу с последующей поликонденсацией или полимеризацией [11].

Так, реакция гидролиза силикат-ионов в водном растворе протекает по схеме [12]:

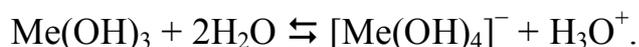
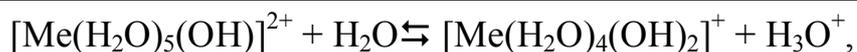


Выделяющаяся в результате гидролиза кремниевая кислота содержит в своём составе силанольные группы ($\equiv \text{Si} - \text{OH}$), способные к реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$). В процессе поликонденсации образуются заполимеризованные кремниевые кислоты:



В результате гидролиза солей алюминия и железа образуются октаэдрические комплексы состава $[\text{Me}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (где $\text{Me} - \text{Al}, \text{Fe}$), а в результате последующей полимеризации образуются многоядерные комплексы, производные которых выделяются из растворов в коллоидном состоянии. В общем случае, реакции гидролиза солей алюминия и железа можно описать следующими уравнениями [11, 13]:





Образующиеся заполимеризованные соединения подобны поверхностно-активным веществам, поэтому для них также представляется возможным определить область ККМ.

Таким образом, цель данной работы состояла в определении ККМ в системах гидратированных оксидов AlOOH , FeOOH , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных золь-гель методом.

Экспериментальная часть

Золь-гель методом были получены системы AlOOH , FeOOH , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с содержанием НРЧ ($\omega_{\text{НРЧ}}$) 0.001-0.1 % от массы цемента. Методика синтеза подробно изложена в работе [13]. В качестве прекурсоров для синтеза были использованы кристаллогидрат силиката натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ХЧ, ГОСТ 50418-992), соляная кислота (HCl , ХЧ, ГОСТ 3118), кристаллогидрат хлорида алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ч, ГОСТ ГОСТ 3759-75), карбонат натрия (Na_2CO_3 , ХЧ, ГОСТ 83-79), кристаллогидрат хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ХЧ, ГОСТ 4147-74), гидроксид натрия (NaOH , ХЧ, ГОСТ 4328-77) и дистиллированная вода (ГОСТ 6709). В ходе синтеза протекают следующие химические реакции:



Характерным признаком образования мицелл является резкое изменение таких свойств раствора, как электропроводность, поверхностное натяжение, оптическая плотность, показатель преломления и т. п. При этом на кривых зависимости свойства раствора от концентрации ПАВ наблюдается резкий перегиб, который отвечает переходу молекул в мицеллы и соответствует ККМ [14].

В данной работе определение ККМ для исследуемых систем производили кондуктометрическим методом, который основан на измерении электропроводности анализируемого раствора. Измерения проводили с помощью УЛК «Химия». Для этого 20 мл раствора полученных систем помещали в стакан, куда затем помещали держатель с датчиками прибора и производили измерение.

Также для определения ККМ использовался метод турбидиметрии, основанный на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Измерения проводили на фотоэлектроколориметре КФК-3 в кювете длиной 3 см, шириной 1,8 см и объемом 13,5 мл. Измерения для систем AlOOH и FeOOH производили при длине волны $\lambda = 380$ нм, а для системы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – при длине волны $\lambda = 320$ нм. Выбранные длины волн соответствуют максимуму поглощения исследуемых растворов.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты представлены в виде таблицы.

Результаты определения электропроводности и оптической плотности различных гидратированных оксидов, полученных золь-гель методом

Система	AlOOH		FeOOH		SiO ₂ ·nH ₂ O	
	L, мСм	D	L, мСм	D	L, мСм	D
0.001	0.501	0.009	0.290	0.297	0.502	0.000
0.003	1.254	0.015	0.668	0.55	0.791	0.000
0.005	1.636	0.044	1.007	0.604	1.173	0.000
0.006	1.931	0.045	0.993	0.601	1.217	0.000
0.01	3.350	0.170	1.569	0.604	5.985	0.001
0.05	9.586	0.563	6.726	0.642	8.306	0.002
0.1	12.559	0.625	10.511	0.641	10.457	0.002

Стоит отметить, что для всех изученных систем наблюдается закономерное увеличение электропроводности и оптической плотности с увеличением концентрации частиц. Для нахождения величины ККМ были построены графики в координатах $L(\omega_{\text{НРЧ}})$ (рис. 1) и $D(\omega_{\text{НРЧ}})$ (рис. 2).

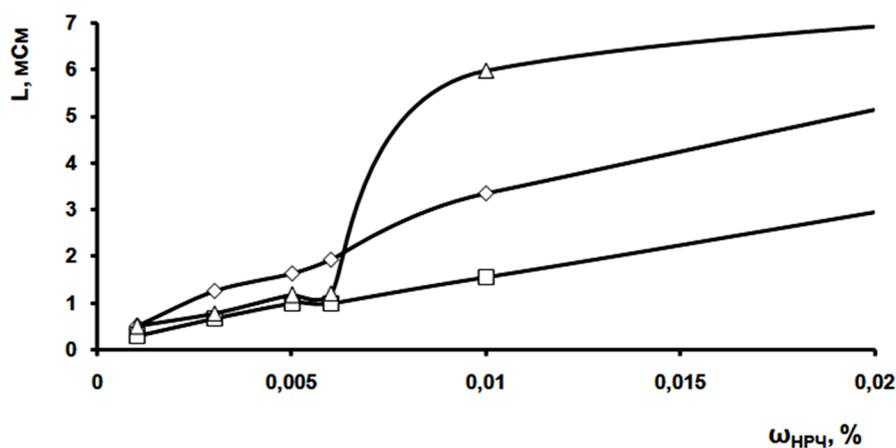


Рис. 1. Кривые зависимости электропроводности от концентрации наноразмерных частиц. Обозначено: \diamond – система AlOOH; \square – FeOOH; Δ – SiO₂·nH₂O

На полученных кривых можно наблюдать излом, соответствующий началу процесса мицеллообразования. Так, величины ККМ, полученные кондуктометрическим и турбидиметрическим методом для всех систем имеют одинаковое значение и лежат в диапазоне 0,005-0,01 %.

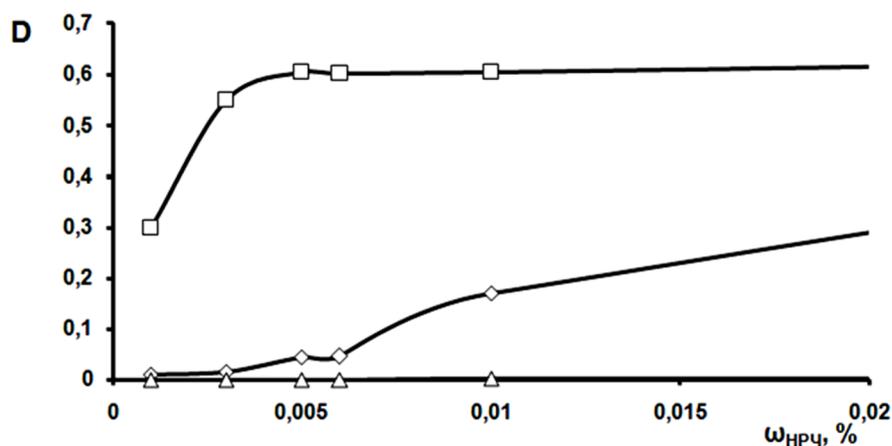


Рис. 2. Кривые зависимости оптической плотности от концентрации наноразмерных частиц. Обозначено: \diamond – система AlOOH; \square – FeOOH; Δ – SiO₂·nH₂O

Полученные данные для систем FeOOH и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ согласуются с результатами, полученными экспериментально. Так, в работе [15] установлено, что оптимальное количество НРЧ Fe_2O_3 для модификации геополимерного раствора на основе цемента составляет 0,01 % от массы цемента. Оптимальное количество НРЧ SiO_2 для модификации цементного камня составляет 0,01 % от массы цемента [1, 16], а для модификации мелкозернистого бетона – 0,004-0,018 % от массы вяжущего [17].

Заключение. Определена критическая концентрация мицеллообразования для наноразмерных гидратированных оксидов, полученных золь-гель методом. Установлено, что для всех исследуемых систем (AlOOH , FeOOH , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) область критической концентрации мицеллообразования лежит в диапазоне концентраций НРЧ 0,005-0,01 %. На основании этого можно предположить, что такие концентрации НРЧ будут оптимальными при модифицировании цементного камня. Для подтверждения полученных результатов необходимо проведение специальных экспериментов, в которых оценочными критериями должны выступать энергетика и кинетика процесса гидратации цемента, а также прочностные свойства модифицированного цементного камня.

Список литературы

1. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Чернышов Е.М. Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1105-1110.
2. Пухаренко Ю.В., Никитин В.А. Модифицирование цементных композитов смешанным наноуглеродным материалом фуллероидного типа // Технология бетонов. 2013. № 12. С. 13-15.
3. Plank J., Sakai E., Miao C.W., et al. Chemical admixtures – Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability // Cement and Concrete Research. 2015. V. 78. P. 81-99.

4. Wu M., Zhang Y., Jia Y., et al. The influence of chemical admixtures on the strength and hydration behavior of lime-based composite cementitious materials // *Cement and Concrete Composites*. 2019. V. 103. P. 353-364.
5. Sumesh M., Alengaram U.J., Jumaat M.Z., et al. Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar – A review // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 148. P. 62-84.
6. Liu J., Jin H., Gu C., et al. Effects of zinc oxide nanoparticles on early-age hydration and the mechanical properties of cement paste // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 217. P. 352-362.
7. Paul S.C., van Rooyen A.S., van Zijl G.P.A.G., et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 189. P. 1019-1034.
8. Muhd Norhasri M.S., Hamidah M.S., Mohd Fadzil A. Applications of using nano material in concrete: A review // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 133. P. 91-97.
9. Liu J., Li Q., Xu S. Influence of nanoparticles on fluidity and mechanical properties of cement mortar // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 101. P. 892-901.
10. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 175. P. 483-495.
11. Ахметов Н.С. *Общая и неорганическая химия*. М.: Высш. Шк., изд. Центр «Академия», 2001. 743 с.
12. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. *Химия и технология нанодисперсных оксидов*. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 309 с.
13. Артамонова О.В. *Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов*. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.
14. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. *Коллоидная химия*. М.: Высш. шк., 2004. 444 с.

15. Gerasimova E. The Effect of Fe₂O₃ on the Mechanical Properties of the Polymer Modified Cement Containing Fly Ash // *Procedia Engineering*. 2016. V. 150. P. 1553-1557.

16. Чернышов Е.М., Славчева Г.С., Артамонова О.В. Управление реологическими и конструкционными свойствами цементного камня при наномодифицировании // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2016. Т. 8. № 6. С. 87-101.

17. Потапов В., Кашутин А., Сердан А., и др. Нанодисперсный диоксид кремния: повышение прочности строительных материалов // *Наноиндустрия*. 2012. № 2(32). С. 44-51.

References

1. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems. *Inorganic Materials*. 2017. 53. No 10. P. 1080-1085.

2. Puharenko Yu.V., Nikitin V.A. [Modification of cement composites with mixed fulleroid nanocarbon materials]. *Tekhnologiya betonov [Concrete technology]*. 2013. No 12. P. 13-15.(in Russian).

3. Plank J., Sakai E., Miao C.W., et al. Chemical admixtures – Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*. 2015. V. 78. P. 81-99.

4. Wu M., Zhang Y., Jia Y., et al. The influence of chemical admixtures on the strength and hydration behavior of lime-based composite cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*. 2019. V. 103. P. 353-364.

5. Sumesh M., Alengaram U.J., Jumaat M.Z., et al. Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar – A review. *Construction and Building Materials*. 2017. V. 148. P. 62-84.

6. Liu J., Jin H., Gu C., et al. Effects of zinc oxide nanoparticles on early-age hydration and the mechanical properties of cement paste. *Construction and Building Materials*. 2019. V. 217. P. 352-362.
7. Paul S.C., Van Rooyen A.S., van Zijl G.P.A.G., et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. *Construction and Building Materials*. 2018. V. 189. P. 1019-1034.
8. Muhd Norhasri M.S., Hamidah M.S., Mohd Fadzil A. Applications of using nano material in concrete: A review. *Construction and Building Materials*. 2017. V. 133. P. 91-97.
9. Liu J., Li Q., Xu S. Influence of nanoparticles on fluidity and mechanical properties of cement mortar. *Construction and Building Materials*. 2015. V. 101. P. 892-901.
10. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Construction and Building Materials*. 2018. V. 175. P. 483-495.
11. Ahmetov N.S. *Obshaya i neorganicheskaya himiya* [General and inorganic chemistry]. Moscow, High school, publishing center «Academy», 2001. 743 p. (in Russian).
12. Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. *Himiya i tekhnologiya nano-dispersnyh oksidov* [Chemistry and technology of nanodisperse oxides]. Moscow, «Akademkniga», 2006. 309 p. (in Russian).
13. Artamonova O.V. *Sintez nanomodificiruyushchih dobavok dlya tekhnologii stroitel'nyh kompozitov* [Synthesis of nanomodifying additives for building composites technology]. Voronezh, Voronezhskij GASU, 2016. 100 p. (in Russian).
14. Shchukin E.D., Percov A.V., Amelina E.A. *Kolloidnaya himiya* [Colloidal chemistry]. Moscow, High school, 2004. 444 p. (in Russian).
15. Gerasimova E. The Effect of Fe₂O₃ on the Mechanical Properties of the Polymer Modified Cement Containing Fly Ash // *Procedia Engineering*. 2016. V. 150. P. 1553-1557.

16. Chernyshov E.M., Slavcheva G.S., Artamonova O.V. [Control of rheological and structural properties cement stone at the nanomodification]. Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyj internet-zhurnal [Nanotechnologies in construction: an online scientific journal]. 2016. V. 8. No. 6. P. 87-101. (in Russian).

17. Potapov V., Kashutin A., Serdan A., et al. [Nanodisperse silicon dioxide: increasing the strength of building materials]. Nanoindustriya [Nanoindustry]. 2012. V. 32. No 2. P. 44-51. (in Russian).

Шведова Мария Александровна – инженер кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Лядова Анастасия Юрьевна – студентка 1-го курса, группа БСМ-191, строительный факультет Воронежского государственного технического университета

УДК 543.544.45

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАДАНЫХ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПОЛУЧЕНИИ МАСЛЯНЫХ КРАСОК**

О.Б. Рудаков^{1*}, И.А. Саранов², Я.О. Рудаков,¹ А.В. Ветров², М.С. Букша³

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

*²Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Российская Федерация, 394036, г. Воронеж, проспект Революции, д. 19*

*³Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,
Российская Федерация, 394000, г. Воронеж, ул. Студенческая, 10*

**Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru*

Получены газохроматографические данные о жирнокислотном составе высыхающих и полувсыхающих растительных масел – льняного, рыжикового, амарантового, рапсового, кукурузного, подсолнечного, тыквенного и масла расторопши, пригодных для изготовления масляных красок. Обсуждены возможности их идентификации и обнаружения фальсификации по газохроматографическим данным. Показано, что для жирнокислотного состава растительных масел существуют природные корреляции, обусловленные генотипическими и фенотипическими факторами. Обнаружение этих корреляций и проверка их соблюдения в анализируемых образцах масел позволяет подтвердить их подлинность или более надежно выявить наличие фальсификации натурального масла путем замены, добавления другого масла, фракционирования или химического воздействия.

Ключевые слова: растительные масла, льняное масло, жирные кислоты, масляные краски, газожидкостная хроматография, метаданные

**APPLICATION OF METADATA IN GAS CHROMATOGRAPHY
FOR IDENTIFICATION OF VEGETABLE OILS USED IN
PRODUCING OIL PAINTS**

O.B. Rudakov^{1*}, I.A. Saranov², Ya.O. Rudakov¹, A.V. Vetrov², M.S. Buksha³

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

*²Voronezh State University of Engineering Technologies, Russian Federation,
394036, Voronezh, Revolution Avenue, 19*

*³Voronezh State Medical University. N.N. Burdenko, Russian Federation,
394000, Voronezh, ul. Studencheskaya str. 10*

**Corresponding author: Rudakov Oleg Borisovich, E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru*

Gas chromatographic data were obtained on the fatty acid composition of drying and semi-drying vegetable oils – linseed, camelina, amaranth, rapeseed, corn, sunflower, pumpkin and milk thistle, suitable for the manufacture of oil paints. The possibilities of their identification and detection of falsification by gas chromatographic data are discussed. It has been shown that for the fatty acid composition of vegetable oils there are natural correlations due to genotypic and phenotypic factors. Detection of these correlations and verification of their compliance in the analyzed samples of oils allows us to confirm their authenticity or more reliably detect the presence of falsification of natural oil by replacing, adding another oil, fractionation or chemical exposure.

Keywords: vegetable oils, linseed oil, fatty acids, oil paints, gas-liquid chromatography, metadata

Введение. Метаданные (от лат. *meta* – цель, конечный пункт, предел, край и данные) – информация о другой информации, или данные, относящиеся к дополнительной информации о содержимом или объекте. Метаданные интерпретируются множеством способов: данные о данных, факты о фактах, инфор-

мация об информации, описание контента и т. д. В контексте этой статьи – это дополнительная информация, которую можно извлечь из хроматографических данных, используя установленные коридоры допустимых колебаний в составе и корреляционный анализ баз данных, содержащих достаточно большую выборку результатов измерений.

В статье будут проанализированы данные по жирнокислотному составу льняного и других растительных масел, которые используют в качестве сырья для изготовления масляных красок в лакокрасочной индустрии. Эти масла относят к высыхающим или полувсыхающим.

Высыхающие масла (масла типа льняного) содержат триглицериды (ТГ), в составе которых содержится около 52÷55 % линоленовой (C18:3) и 15÷25 % линолевой (C18:2) кислот. Высыхающие масла, благодаря высокому содержанию ТГ полиненасыщенных жирных кислот, в тонком слое окисляются, образуя твёрдую, прозрачную и гибкую мембрану (линоксин, оксин). Этот процесс инициируется и ускоряется УФ-излучением (например, солнечным светом). Исходное масло затвердевает медленно и неравномерно, но этот процесс может быть значительно ускорен добавлением каталитически активных соединений тяжёлых металлов (главным образом свинца, серебра, марганца или кобальта), а также предварительной полимеризацией или окислением при высокой температуре.

Есть группа полувсыхающих масел, которые также используют в масляных красках для разбавления высыхающих масел, или самостоятельно после специальной химической обработки в сочетании с сиккативами. Полувсыхающие масла – маковое, подсолнечное, кукурузное, соевое масла и др. В их составе преобладают ТГ таких ненасыщенных кислот как линолевая (C18:2)(51÷65 %) и олеиновая (C18:1) кислота (11÷29 %). Сиккативы – это как раз те вспомогательные компоненты в составе масляных красок, которые ускоряют сушку краски – а именно упомянутые выше растворимые в олифах соли кобальта, марганца, свинца, а также различные ПАВ; облегчающие диспергирование пигментов и наполнителей при производстве масляных красок [1]. К таким полувсыхающим маслам можно отнести и масло расторопши и амаран-

та. Полувысыхающие масла высыхают медленнее, чем высыхающие, и плёнка по высыхании частично растворима в органических растворителях, а при нагревании размягчается и плавится.

В лакокрасочной промышленности применяют также медленно высыхающие масла (масла типа оливкового – оливковое, хлопковое, рапсовое). Эти растительные масла (PM) состоят из смеси ТГ олеиновой кислоты (до 80 %) и насыщенных кислот (до 20 %). Плёнки этих масел образуются только после предварительной химической обработки и в присутствии сиккативов, т. е. специальной обработкой многие невысыхающие и полувысыхающие масла можно сделать высыхающими, особенно при горячей сушке.

Что касается готовых масляных красок, то в лакокрасочной промышленности в основном выпускают масляные краски двух видов: густотертые (пастообразные) и готовые к употреблению (жидкие масляные краски). При производстве густотертых масляных красок сначала готовят в смесителе однородную пигментную пасту, а потом растирают ее на краскотерках. Готовые к непосредственному применению масляные краски получают путем перемешивания всех компонентов в шаровых мельницах или разбавлением густотертых красок олифой.

Образование пленки при высыхании слоя масляных красок обусловлено окислительной полимеризацией PM. Скорость высыхания масляных красок и защитно-декоративные свойства пленки зависят от типа, применяемого в рецептуре лакокрасочного материала PM и пигмента, а также от условий сушки (температура, освещенность, влажность и т. п.). Пленки масляных красок, высушенные при комнатной температуре, характеризуются невысокой твердостью и водостойкостью и разрушаются под действием щелочей и кислот. При повышении температуры сушки технические характеристики пленок улучшаются. Например, пленки из масляной краски, высушенные при температуре $250\div 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, более стойки к слабым растворам щелочей. Несмотря на широкое применение синтетических лакокрасочных материалов, масляные краски продолжают широко применять, так как они просты в использовании, сравнительно дешевые, что зачастую является определяющим фактором применения их

при недорогом ремонте. Основная область их применения – окраска стен, заборов, крыш и т. д. Помимо масляных красок общестроительного (ремонтного) назначения, применяются относительно дорогие художественные масляные краски, которые готовят растиранием пигментов в отбеленном рафинированном льняном масле (иногда с добавками орехового или подсолнечного). Эти масляные краски при применении наносят на предварительно загрунтованные холст или древесину.

Имеются разработки новых поливиниловых эфиров на основе растительных масел [2]. При синтезе этих эфиров варьировали состав растительных масел, молекулярную массу полиэфиров. Для синтеза в качестве сырья применяли соевое, льняное и рыжиковое масло. Все полимеры были жидкостями при комнатной температуре и использовались для получения сшитых сеток, как в виде отдельно стоящих пленок, так и в качестве поверхностных покрытий на стальных подложках. Сшивание было достигнуто в условиях окружающей среды посредством процесса самоокисления. Установлено, что вязкость чистых полимеров, а также вязкоупругие и механические свойства сшитых сеток сильно зависят от состава исходного растительного масла. При данной молекулярной массе полимера вязкость снижалась с увеличением суммарно ненасыщенности ТГ этих масел, в то время как температура стеклования, модуль Юнга и предел прочности сшитых сеток увеличивались с увеличением ненасыщенности ТГ. Для полимеров, полученных из наиболее высоконенасыщенного масла, а именно, льняного масла, ударная стойкость покрытий была значительно нарушена из-за относительно высокой плотности сшивки этих покрытий. В целом, эти результаты продемонстрировали, что вязкость и свойства сшитых пленок на основе этих новых поливиниловых эфиров на основе РМ можно адаптировать путем выбора исходного РМ и контроля молекулярной массы полимера. Этот класс полимеров с высокой биологической активностью, по-видимому, особенно полезен для производства однокомпонентных, отверждаемых при комнатной температуре лакокрасочных покрытий. Однокомпонентные, терморезистивные покрытия, отверждаемые при комнатной температуре, предпочтительны из-за

их простоты использования, меньшего количества отходов и экономии затрат энергии по сравнению с другими системами термореактивных покрытий [2].

Процесс высыхания масел многостадийен, протекает по цепному механизму и ещё не полностью изучен, объяснен и описан, но он имеет важное практическое значение. Его эмпирически оптимизируют для достижения возможности изготовления прочных и водостойких красок, лаков, олиф, пропиток и «натуральных» пластмасс (например, высококачественного линолеума).

Высыхающие свойства льняного масла были известны еще древним египтянам, о чем свидетельствуют остатки масляных красок в усыпальницах мумий. Льняное масло в отношении скорости высыхания и прочности является наилучшим маслом, однако при высыхании приобретает коричневый оттенок, поэтому для изготовления, например, высококачественных художественных масляных красок требуется его искусственное осветление отбелками сорбентами. После очистки, отбелки и уплотнения без применения сильнодействующих химических реагентов льняное масло становится наиболее качественным из всех высыхающих масел. Его применяют в смесях с подсолнечным, ореховым, маковым и другими маслами в соотношении 1:1 или 1:2. Так как разведенное дешевыми РМ льняное масло хуже по ряду технических параметров, требуется контролировать его аутентичность и качество, а именно триглицеридный и жирнокислотный состав. Триглицеридный состав можно определять методом ВЭЖХ [3-9]. Однако состав ТГ практически не нормируется из-за отсутствия достоверных данных, стандартных образцов ТГ, их большого разнообразия, легкости переэтерификации и ряда других технических проблем. Покомпонентная идентификация ТГ в каждом виде растительного сырья из-за огромного многообразия природных ТГ в различных РМ, содержащих до сотен наборов составов ТГ не представляется целесообразной для массовых анализов. Для этих целей используют, например, двухмерную жидкостную хроматографию, совмещенную с масс-спектрометром [9], целый комплекс других жидкостнохроматографических методов (нормально-фазовой, обращенно-фазовой,

ионообменной и тонкослойной хроматографии с разными способами детектирования, с применением специфических расчетов [3-9].

Поэтому для рутинного контроля предпочтение следует отдавать газохроматографическому контролю, в котором ТГ подвергают гидролизу с последующей этерификацией жирных кислот (ЖК) до их метиловых эфиров. На рис. 1 приведена хроматограмма смеси стандартов метиловых эфиров жирных кислот (ГОСТ 32915-2014), полученная методом капиллярной ГЖХ, с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

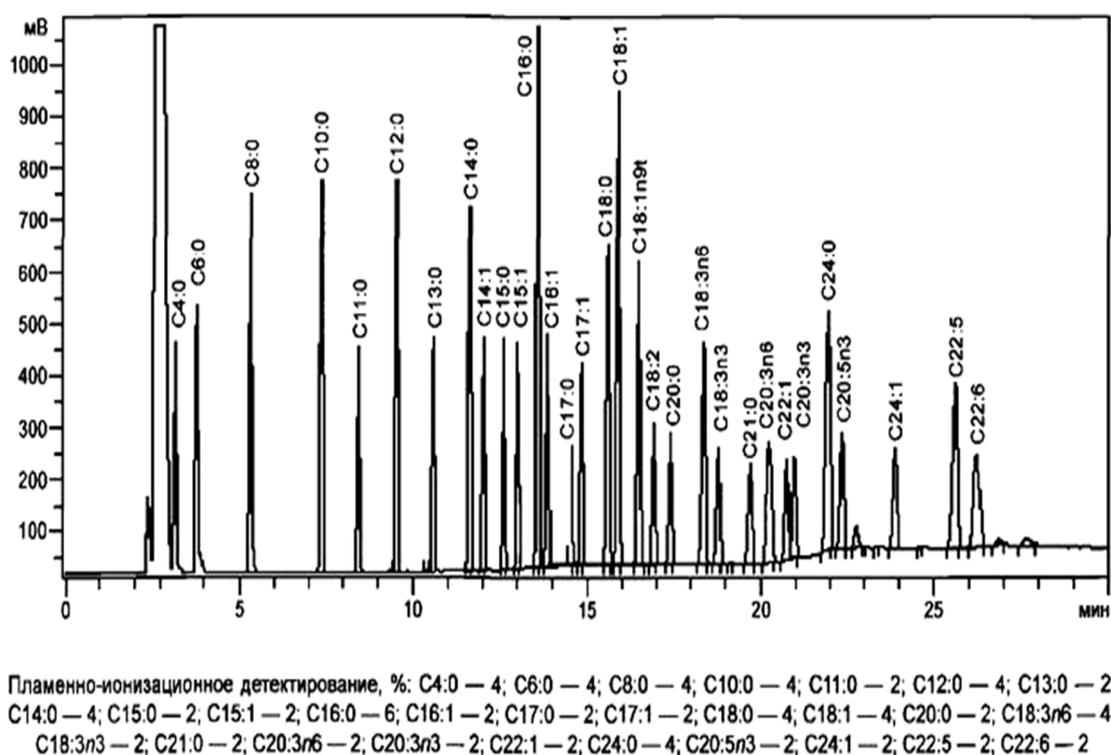


Рис. 1. Хроматограмма стандартных образцов этиловых эфиров ЖК, ПИД (ГОСТ 32915 – 2014)

Для уверенной идентификации РМ по составу ЖК иногда недостаточно определить их состав, так как он имеет достаточно широкие диапазоны варьирования, состав ЖК зависит от целой серии фенотипических и генотипических факторов: климатических условий, сезона, сорта и т. п. [3, 10, 11, 13, 14]. На успешную идентификацию РМ влияет качество пробоподготовки, эффектив-

ность колонок и достоверность идентификации ЖК по хроматографическим данным.

Цель работы, выявить дополнительные возможности идентификации натуральности и аутентичности РМ по хроматографическим данным, для чего провести анализ собственных хроматографических данных, нормативных данных и результатам публикаций по жирнокислотному составу РМ, полученных методом капиллярной ГЖХ.

Экспериментальная часть

Масла кукурузы и рапса были получены в лабораторных условиях ФГБОУ ВО «ВГУИТ» из семян урожая 2017 года и исследованы в декабре 2017. Масла расторопши, рыжика, рапса, льна, подсолнечника были также получены в лаборатории ФГБОУ ВО «ВГУИТ» из семян урожая 2019 года и исследованы в январе 2020. Масла, указанные выше были получены с помощью лабораторного масло-пресса при скорости вращения шнека 180 об/мин, размере щелей между пластинами 0,2 мм и температуре в прессе, не превышающей 70 °С. Масла амаранта, рапса и тыквы предоставленные фирмой-производителем ООО «Русская Олива» также получены методом холодного отжима с применением шнекового пресса.

Жирнокислотный состав образцов РМ определен методом капиллярной ГЖХ в аккредитованной испытательной лаборатории ОГБУ «Липецкая областная ветеринарная лаборатория» по ГОСТ 31665-2012 «Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот», ГОСТ 31663-2012 «Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот».

Корреляционный анализ выполнен с применением табличного процессора MS Excel 2007.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты определения ЖК в исследованных высыхающих, полувсыхающих и медленно высыхающих РМ. Эти данные хо-

рошо согласуются с данными из литературных источников [3, 14] и цитированных в них справочных изданиях, за исключением данных о составе ЖК льняного масла.

Таблица 1

Жирнокислотный состав образцов растительных масел ($W, \%$)

ЖК	Лён	Рыжик	Куку- руза	Ама- рант	Подсол- нечник	Рапс	Расто- ропша	Тыква
C4:0 - Масляная	0.03	0.06	-	-	0.03	0.02	0.03	-
C6:0 - Капроновая	0.01	0.03	-	-	0.02	0.01	0.01	-
C8:0 - Каприловая	0.01	0.02	-	-	0.01	0.01	0.01	-
C10:0 -Каприновая	0.03	0.04	-	-	0.03	0.02	0.03	-
C12:0 - Лауриновая	0.04	0.06	0.21	-	0.04	0.04	0.04	-
C14:0 - Миристиновая	0.24	0.22	0.28	0.22	0.17	0.14	0.21	-
C14:1 - Миристолеиновая	0.01	0.02	-	-	0.01	-	-	-
C15:0 - Пентадекановая	0.04	0.04	-	-	0.02	0.03	0.03	-
C16:0 - Пальмитиновая	8.11	5.41	12.25	17.43	6.17	4.45	8.12	7.96
C16:1 - Пальмитолеиновая	0.10	0.11	0.45	-	0.08	0.22	0.09	-
C17:0 - Маргариновая	0.08	0.05	-	0.61	0.03	0.05	0.08	-
C17:1 - Маргаринолеиновая	-	-	-	-	-	-	0.04	-
C 18:0 - Стеариновая	5.27	2.52	1.95	4.78	3.07	1.80	5.20	4.80
C18:1n9c - Олеиновая	26.16	17.13	27.75	23.15	21.52	58.61	26.13	21.05
C18:1n9t - Элаидиновая	-	0.03	-	-	-	-	-	-
C18:2n6c - Линолевая	52.87	17.79	54.06	50.69	66.41	19.67	52.51	46.69
C18:3c9 - α -Линоленовая	0.85	37.34	1.90	1.30	0.98	11.55	0.82	18.04
C20:0 Арахиновая	2.91	1.26	0.45	0.82	0.19	0.59	2.85	0.23
C20:1 - Эйказеновая	1.04	14.20	0.25	0.20	0.17	1.52	1.02	0.82
C20:2 - Эйкозациеновая	0.04	1.93	-	-	0.02	0.10	0.04	2.4
C20:3n11c- Эйкозатриеновая	-	1.41	-	-	-	0.02	-	1.01
C20:5 - Эйкозопентановая	-	0.06	-	-	0.25	0.06	-	-
C21:0 -Ункозановая	0.03	-	-	-	-	0.02	0.03	-
C22:0 - Бегеновая	2.09	0.27	0.25	0.43	0.61	0.34	2.00	-
C24:0 - Тетракозановая	-	-	0.20	0.39	-	-	-	-

Рассмотрим, как варьирует жирнокислотный состав в изучаемых образцах РМ (табл. 1). На рис. 2,3 приведены тренды изменения содержания 5 основных ЖК, они отсортированы по убыванию самой распространенной ненасыщенной ЖК – линолевой (С18:2) и насыщенной ЖК – пальмитиновой (С16:0). Самое большое содержание С18:2 наблюдали у образца подсолнечного масла, олеиновой (С18:1) – у рапсового и линоленовой (С18:3) – у рыжикового масла. Наибольшее содержание пальмитиновой кислоты (С16:0) – у амарантового масла, наименьшее содержание насыщенных ЖК – у рапса.

Анализ соотношений содержания различных ЖК во взятой выборке РМ (табл. 1) выявил наличие общих для них природных корреляций, которые, вероятно, обусловлены подобными биохимическими процессами синтеза жиров в растениях различных видов (табл. 2). В матрице линейных корреляций типа $W_2=aW_1+b$ представлены только значения коэффициентов R .

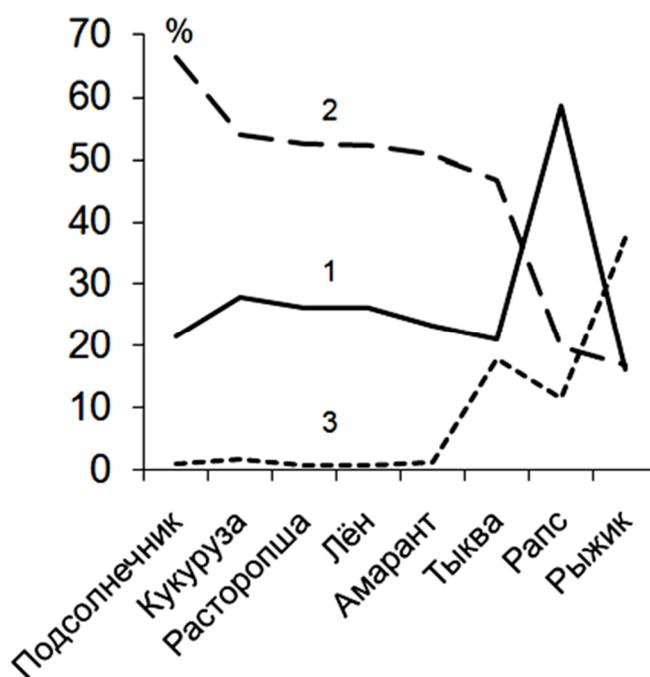


Рис. 2. Изменение состава основных ненасыщенных ЖК в зависимости от вида растительного сырья (по данным табл.1). 1 – С18:1, 2 – С18:2, 3 – С18:3

Коэффициенты парной корреляции R между $W(\%)$ ЖК в РМ

ЖКа	C4:0	C6:0	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
C4:0	1	0.95	0.98	0.96	-0.17	0.25	-0.64	0.14	0.14	0.14	0.41	0.54
C6:0		1	0.94	0.90	0.10	0.17	-0.65	-0.14	-0.31	-0.16	-0.38	0.57
C8:0			1	0.95	-0.13	0.21	-0.70	-0.11	-0.22	0.02	-0.50	0.31
C10:0				1	0.57	0.25	-0.71	-0.05	-0.05	-0.04	-0.08	-0.16
C12:0					1	0.57	0.11	0.94	-0.58	0.05	0.05	-0.03
C14:0						1	0.33	0.49	0.17	0.07	0.14	-0.27
C16:0							1	0.01	0.32	-0.29	0.42	-0.45
C16:1								1	0.38	0.23	-0.07	-0.13
C18:0									1	-0.45	0.45	-0.33
C18:1										1	-0.42	-0.03
C18:2											1	0.79

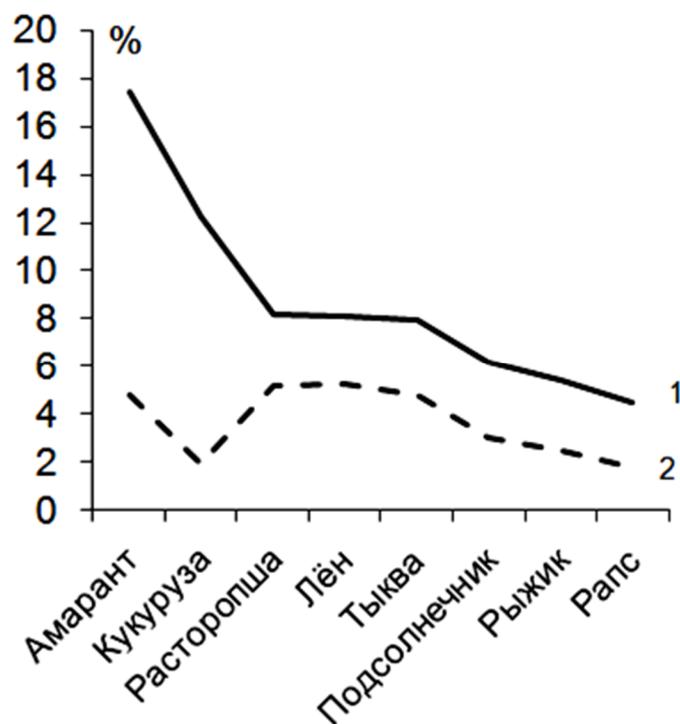


Рис. 3. Изменение состава основных насыщенных ЖК в зависимости от вида растительного сырья (по данным табл.1). 1 – C16:0, 2 – C18:0

Конечно, для уточнения этих корреляций необходим статистико-математический анализ более обширного массива данных, тем не менее, их наличие не вызывает сомнений. Обращает внимание то, что значимые симбатные корреляции (выделены в табл. 2 жирным шрифтом) наблюдаются преимущественно между насыщенными ЖК. Между минорными ЖК (C4:0-C10:0) и пальмитиновой кислотой (C16:0) характерны асимбатные тренды (отрицательные значения R).

Отсутствие значимых корреляций ($R > 0.50$ или $R < -0.50$) между основными ненасыщенными кислотами C18:1, C18:2 и C18:3 указывает на генотипические межвидовые различия в генезисе этих ЖК. Вместе с тем при внутривидовой вариации жирнокислотного состава РМ между этими кислотами могут наблюдаться достаточно тесные взаимосвязи, характерные для конкретного растительного сырья. Например, в льняном масле, полученном из разных сортов льна в разные периоды созревания между содержанием C18:3 и C18:2 проявляются асимбатные корреляции с R от -0.62 до -0.96, между C18:3 и C18:1 соответственно от -0.76 до -0.88, корреляции между содержанием C18:2 и C18:1 в масле льна также были, но положительные (от 0.50 до 0.60) [13]. В статье Е.А. Пороховиновой с соавторами [14] также проведен трех- и двухфакторный анализ массива данных ($n=135$) по жирнокислотному составу 27 образцов льна, в том числе 3 низколиноленовых. Дисперсионный анализ показал достоверное влияние генотипа и места репродукции на соотношения между ЖК. Низколиноленовые сорта культивируются, прежде всего, для пищевых целей, они также пригодны для получения льняного волокна. Для получения масляных красок предпочтение следует отдавать высоколиноленовым сортам, в которых доля линоленовой кислоты (C18:3) составляет 30÷67 % [3]. В работе [14] было проанализировано содержание только 5 основных ЖК (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2 и C18:3). Наша проверка этих данных методом корреляционного анализа выявила сравнительно тесные корреляции для льняного масла: симбатная зависимость между насыщенными кислотами $W(C18:0)=0.52W(C16:0)-1.00$ при коэффициенте парной корреляции $R=0.75$ и асимбатная зависимость $W(C18:3)=71.2-$

1.1 $W(C18:2)$, $R=-0.95$. Иначе говоря, при увеличении содержания пальмитиновой кислоты, растет содержание стеариновой, а при увеличении доли линолевой кислоты, падает содержание линоленовой. Наибольшее влияние на состав ЖК, как и следовало ожидать, имеет генотипический фактор, в меньшей степени влияет место репродукции льна.

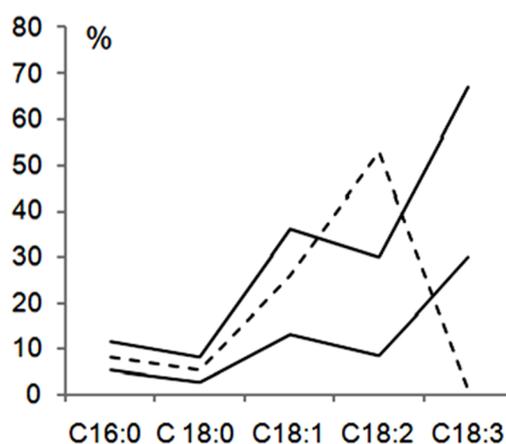


Рис. 4. Контрольная карта льняного масла для пяти ЖК (ГОСТ 30623-98, сплошные линии ограничивают допустимый диапазон) и данные о составе масла из образца льна (табл.1), штрих-линия

Как видно из рис.4, образец льняного масла (табл. 1) не соответствует ГОСТ 30623-98, в котором приведены допустимые диапазоны варьирования ЖК в разных РМ. В контрольной карте на оси Y отложено содержание в % ЖК, а на оси категорий X указаны конкретные ЖК. Следует отметить, что нормированные диапазоны установлены за счет обобщения больших массивов хроматографических данных из опубликованных результатов, т. е. являются примером метаданных.

На рис. 5 представлена первичная хроматограмма образца льняного масла, ее сопоставление с хроматограммой стандартных образцов (рис.1), указывает на то, что идентификация самих ЖК произведена корректно. Масло было выработано из семян льна в лаборатории ВГУИТ.

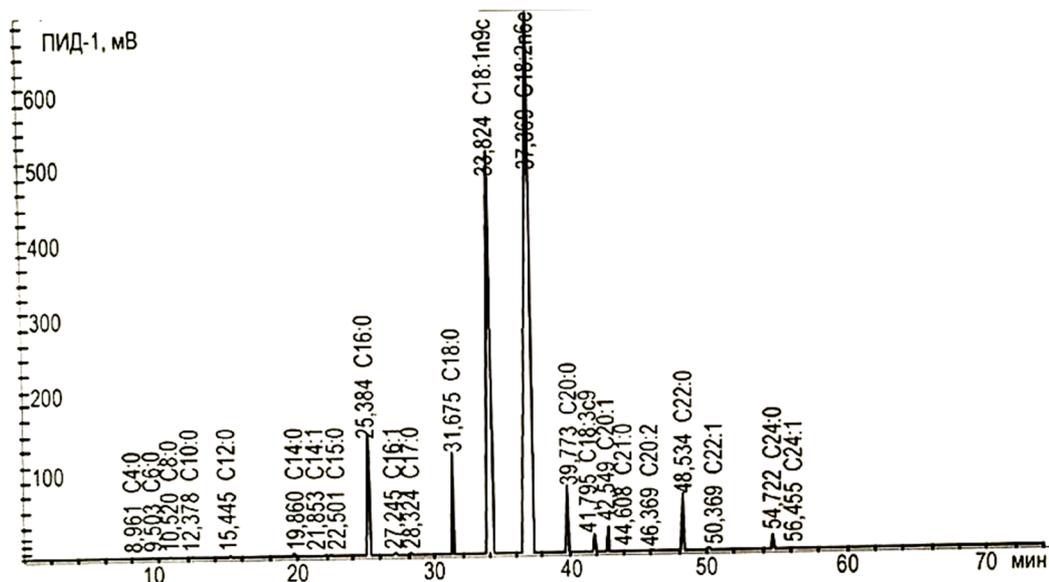


Рис. 5. Хроматограмма метиловых эфиров ЖК образца льняного масла

Хроматографические данные указывают на то, что данное льняное масло изготовлено из низколиноленового пищевого сорта льна и, по всей видимости, при изготовлении оно смешано с подсолнечным маслом, так как содержание линоленовой кислоты даже в низколиноленовых сортах составляет $9 \div 13$ % [14]. На эти же значения указывает и корреляция $W(C18:3)=71.2-1.1W(C18:2)$, выявленная из массива данных [14].

Таким образом, наличие компенсационных эффектов в составе ЖК, симбатных и асимбатных корреляций в их соотношениях для различных РМ, является той дополнительной и неочевидной на первый взгляд информацией, которую мы отнесли к метаданным. И эта информация может быть полезной для проверки аутентичности РМ. Как показано в [3,10], выход содержания ЖК за допустимые для данного вида РМ диапазоны и/или нарушение значимых природных корреляций между ЖК может указывать на: а) фальсификацию РМ, его подмену; б) добавку в него масел других растений или животных; в) физическое фракционирование; г) химическое воздействие – частичную или полную гидрогенизацию, переэтерификацию в присутствии других жиров, *транс*-изомеризацию; е) генное модифицирование. Таким образом, если в образце РМ, декларируемом, как льняное, отдельные ЖК выпадают из диапазона, а природные соотношения нарушены, продукцию следует отбраковать как некондиционную.

Заключение. Полученные хроматографические данные о жирнокислотном составе растительных масел, применяемых в лакокрасочной промышленности как сырье для изготовления масляных красок и полимерных покрытий, дополняют существующий массив информации о натуральном составе триглицеридов этих масел, применение корреляционного анализа с использованием матричных корреляций позволяет выявить характерные генотипические и фенотипические природные соотношения жирных кислот в натуральном растительном сырье. Их нарушение свидетельствует о фальсификации продукции путем подмены сырья, внесения добавок, фракционирования либо химического воздействия на смеси растительных масел.

Список литературы

1. Орлова О.В., Фомичёва Т.Н. Технология лаков и красок. Учебник для техникумов. М.: Химия, 1990. 384 с.
2. Kalita D.J., Tarnavchuk I. Sibi M. et al. Biobased poly(vinyl ether)s derived from soybean oil, linseed oil, and camelinaoil: Synthesis, characterization, and properties of crosslinked networks and surface coatings // *Progress in organic coatings*. 2018. Vol. 125. P. 453-462. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.09.033.
3. Рудаков О.Б., Пономарев А.Н., Полянский К.К., Любарь А.В. Жиры. Химический состав и экспертиза качества. М.: ДеЛи Принт. 2005. 312 с.
4. Ань В.Н., Дейнека В.И., Хиен Ч.Т.Н., Дейнека Л.А., Рудаков О.Б. Установление подлинности сыров методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18, № 6. С. 816-824.
5. Andrikopoulos N.K. Chromatographic and spectroscopic methods in the analysis of triacylglycerol species and regiospecific isomers of oils and fats // *Critical reviews in food science and nutrition*. 2002. Vol. 42. No 5. P. 473-505. DOI: 10.1080/20024091054229.
6. Jabeur H, Zribi A., Makni J. et al. Detection of Chemlali Extra-Virgin Olive Oil Adulteration Mixed with Soybean Oil, Corn Oil, and Sunflower Oil by Using GC and HPLC // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2014. Vol. 62. No 21. P. 4893-4904. DOI: 10.1021/jf500571n.

7. Ань Ван Нгуен, Дейнека В.И., Лонг Куок Фамидр. Определение триацилглицеринов и жирнокислотного состава масла семян *Momordica cochinchinensis* и некоторых других растений данного рода // Химия растительного сырья. 2019, №3. С. 53-60. DOI: 10.14258/jcprgm. 2019034801.

8. An Nguen Van, Popova A.A., Deineka V.I., Deineka L.A. Determination of Triacylglycerols of Manketti Oil by Reversed-Phase HPLC // Journal of Analytical Chemistry. 2017. Vol. 72. No 9. P. 1007-1012. DOI:10.1134/S1061934817090027.

9. Hu Jun, Wei Fang, Dong Xu-Yan, et al. Characterization and quantification of triacylglycerols in peanut oil by off-line comprehensive two-dimensional liquid chromatography coupled with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry // Journal of separation science. 2013. Vol. 36. No 2. P. 986-995. DOI:10.1002/jssc.201200567.

10. Рудаков О.Б., Полянский К.К. Природная изменчивость жирнокислотного состава пальмового масла // Переработка молока. 2018. № 4 (222). С. 50-51.

11. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Плотникова Т.В., Сезин И.М., Дубинина Т.В. Статистический подход в определении натуральности жиров по хроматографическим данным // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т. 2, № 3. С. 295-303.

12. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойство, применение. СПб.: Профессия. 2007. 752 с.

13. Товстановская Т.Г. Корреляционные взаимосвязи между биохимическими показателями масла и продолжительностью основных фаз вегетации у коллекционных образцов льна масличного // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всеросс. НИИ масличных культур. 2014. № 1 (157-158). С. 24-27.

14. Пороховинова Е.А., Шеленга Т.В., Косых Л.А. и др. Биохимическое разнообразие льна по жирнокислотному составу семян в генетической коллекции ВИР и влияние условий среды на его проявление // Экологическая генетика. 2016. Т. 14, № 1. С. 13-26. DOI: 10.17816/ecogen 14113-26.

References

1. Orlova O.V., Fomichjova T.N. Tehnologija lakov i krasok. Uchebnik dlja tehnikumov. M.: Himija, 1990. 384 p. (in Russian).
2. Kalita D.J., Tarnavchuk I., Sibi M. et al. Biobased poly (vinyl ether) s derived from soybean oil, linseed oil, and camelina oil: Synthesis, characterization, and properties of crosslinked networks and surface coatings // *Progress in organic coatings*. 2018. Vol. 125. P. 453-462. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.09.033.
3. Rudakov O.B., Ponomarev A.N., Poljanskij K.K., Ljubar' A.V. Zhiry. Himicheskij sostav i jekspertiza kachestva. M.: DeLi Print, 2005. 312 p.(in Russian).
4. An' V.N., Dejneka V.I., Hien Ch.T.N., Dejneka L.A., Rudakov O.B. Ustanovlenie podlinnosti syrov metodom obrashhenno-fazovoj VJeZhH // *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*, 2018, vol. 18, no 6. P. 816-824. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/609>. (in Russian).
5. Andrikopoulos N.K. Chromatographic and spectroscopic methods in the analysis of triacylglycerol species and regiospecific isomers of oils and fats // *Critical reviews in food science and nutrition*, 2002, vol. 42, no 5. P. 473-505. DOI: 10.1080/20024091054229.
6. Jabeur H, Zribi A., Makni J. et al. Detection of Chemlali Extra-Virgin Olive Oil Adulteration Mixed with Soybean Oil, Corn Oil, and Sunflower Oil by Using GC and HPLC // *Journal of agricultural and food chemistry*, 2014, vol. 62, no 21. P. 4893-4904. DOI: 10.1021/jf500571n.
7. An' Van Nguen, Dejneka V.I., Long Kuok Fam i dr. Opredelenie triacilglicerinov i zhirkokislotojnogo sostava masla semjan Momordica cochinchinensis i nekotoryh drugih rastenij dannogo roda // *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 2019, no 3. P. 53-60. DOI: 10.14258/jcprm.2019034801. (in Russian).
8. An Nguen Van, Popova A.A., Dejneka V.I., Dejneka L.A. Determination of Triacylglycerols of Manketti Oil by Reversed-Phase HPLC // *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol. 72, no 9. P. 1007-1012. DOI: 10.1134/S1061934817090027.
9. Hu Jun, Wei Fang, Dong Xu-Yan, et al. Characterization and quantification of triacylglycerols in peanut oil by off-line comprehensive two-dimensional liquid

chromatography coupled with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry // Journal of separation science, 2013, vol. 36, no 2. P. 986-995. DOI:10.1002/jssc.201200567.

10. Rudakov O.B., Poljanskij K.K. Prirodnaja izmenchivost' zhirno-kislotnogo sostava pal'movogo masla // Pererabotka moloka, 2018, no 4 (222). P. 50-51. (in Russian).

11. Rudakov O.B., Selemenev V.F., Plotnikova T.V., Sezin I.M., Dubinina T.V. Statisticheskij podhod v opredelenii natural'nosti zhirov po hromatograficheskim dannym // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy, 2002, vol. 2, no 3. P. 295-303. (in Russian).

12. O'Brajen R. Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svojstvo, primenenie. – SPb.: Professija, 2007. 752 p.(in Russian).

13. Tovstanovskaja T.G. Korreljacionnye vzaimosvjazi mezhdu biohimicheskimi pokazateljami masla i prodolzhitel'nost'ju osnovnyh faz vegetacii u kollekcionnyh obrazcov l'na maslichnogo // Maslichnye kul'tury. Nauchno-tehnicheskij bjulleten' Vseross. NII maslichnyh kul'tur, 2014, no 1 (157-158), P. 24-27. (in Russian).

14. Porohovinova E.A., Shelenga T.V., Kosyh L.A. et al. Biohimicheskoe raznoobrazie l'na po zhirnokislotnomu sostavu semjan v geneticheskoj kollekcii VIR i vlijanie uslovij sredy na ego projavlenie // Jekologicheskaja genetika, 2016, vol. 14, no 1. P. 13-26. DOI: 10.17816/ecogen14113-26. (in Russian).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № МК-590.2020.8.

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Саранов Игорь Александрович – канд. техн. наук, инженер патентно-лицензионного отдела Воронежского государственного университета инженерных технологий

Рудаков Ярослав Олегович – инженер кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Ветров Алексей Валерьевич – инженер патентно-лицензионного отдела Воронежского государственного университета инженерных технологий

Букша Максим Сергеевич – студент 3-го курса лечебного факультета Воронежского государственного медицинского университета им. Н.Н. Бурденко

УДК 530.145.81

ФЛУКТУАЦИИ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ

П.А. Головинский

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

**Адрес для переписки: Головинский Павел Абрамович, E-mail: golovinski@bk.ru*

Предложена модель флуктуаций предплавления, основанная на теории среднего поля Ландау для фазовых переходов первого рода. С помощью термодинамического потенциала сформулировано нелинейное уравнение Ланжевена для параметра порядка, описывающее динамику фазового перехода с учетом микроскопических тепловых флуктуаций. Показано возникновение низкочастотных флуктуаций, связанных с переключениями в бистабильной системе под действием теплового шума. Построена аналитическая двухмасштабная модель флуктуаций предплавления, учитывающая частые флуктуации малой амплитуды при хаотическом движении в окрестностях минимумов потенциала и более редкие большие флуктуации, обусловленные переключением фазовых состояний. На основе численного моделирования решений стохастического дифференциального уравнения воспроизведена динамика флуктуаций параметра порядка и найден их спектр. Установлено, что теория качественно правильно отражает структуру экспериментального спектра изотермических флуктуаций.

Ключевые слова: предплавление, флуктуации, теория Ландау, уравнение Ланжевена, двухмасштабный спектр

PREMELTING FLUCTUATIONS

P.A. Golovinski

Corresponding author: Golovinski Pavel Abramovich, E-mail: golovinski@bk.ru

A model of the premelting fluctuations is proposed, based on the Landau mean field theory for the first-order phase transitions. Using the thermodynamic potential, the nonlinear Langevin equation for the order parameter is formulated, which describes the dynamics of the phase transition considering microscopic thermal fluctuations. The origin of the low-frequency fluctuations, associated with a switching in a bistable system under the influence of a thermal noise, is shown. Analytical two-scale model of the premelting fluctuations is constructed, with characteristic frequent small-amplitude fluctuations during chaotic motion in the vicinity of potential minima and more rare large fluctuations due to a phase state switching. Based on the numerical simulation of the solutions to the stochastic differential equation, the dynamics of the order parameter fluctuations is obtained and their spectrum is found. It is established that the theory qualitatively correctly reproduces the structure of the experimental spectrum of isothermal fluctuations.

Keywords: premelting fluctuations, Landau theory, Langevin equation, two-scale spectrum

Введение. Плавление играет исключительно важную роль в процессах формирования наноструктур. Поверхностные параметры при плавлении могут демонстрировать непрерывное поведение, характеризуемое критическими показателями, и оно наблюдается в некотором интервале температур ниже критического значения. Это происходит, когда поверхностная область начинает плавиться и теряет порядок, в то время как объемная часть кристалла остается в упорядоченном состоянии. На границе кристалла и газа образуется тонкий слой, подобный жидкости. С приближением к критической точке толщина разупорядоченного слоя непрерывно растет, так что возникает поверхностное плавление [1].

С термодинамической точки зрения при плавлении сосуществуют две различные фазы – твердая и жидкая, и между ними нет непрерывного перехода, т. е. фазовый переход первого рода происходит скачком, а зависимость параметра порядка от температуры терпит разрыв. С другой стороны, если посмот-

реть на плавление с микроскопической точки зрения, то можно проследить непрерывный переходный слой между твердым и жидким состоянием. На поверхности твердого тела в процессе плавления возникает слой частично разупорядоченного вещества, но на самом деле затрагивается весь объем кристалла. Переход от объемного предплавления к поверхностному процессу происходит при размерах частиц около 10 nm и зависит от вида вещества [2].

Теоретическое описание поверхностного плавления предпринималось в рамках классической фононной модели, решеточных моделей, феноменологической теории Ландау и приближения Костерлица-Таулеса, апеллирующего к тепловому возбуждению дислокаций. Кроме того, использовалась теория функционала плотности и компьютерное моделирование в рамках метода молекулярной динамики [3, 4]. Прямые эксперименты показали, что поверхностное плавление начинается ниже температуры объемного плавления.

Многообразие наблюдаемых эффектов и теоретических построений предопределило интерес к более глубокому изучению предплавления. В работе [5] пред- и постплавление кристаллических веществ исследовалось методом дифференциально-термического анализа, и были обнаружены мелкомасштабные низкочастотные флуктуации с частотами в интервале 0.04-0.25 Hz. В обратном процессе кристаллизации эти явления не наблюдались. Затем [6], методом цифрового дифференциального термического анализа был детально изучен спектр флуктуаций тепловыделения кристаллов Cu, Sb, Ge и KCl при изотермических режимах предплавления, демонстрирующий универсальную двухуровневую структуру фликкер-шума с разным характером поведения в высокочастотной и низкочастотной областях.

В данной работе флуктуации в слое предплавления рассмотрены на основе нестационарного уравнения Гинзбурга-Ландау. Статья построена следующим образом. В разд. 2 формулируются основные положения теории среднего поля Ландау для фазовых переходов первого рода. В разд. 3 задача о флуктуациях сведена к решению уравнения Ланжевена для бистабильного осциллятора. На основе двухмасштабной модели получено аналитическое выражение для

спектра флуктуаций предплавления. В разд. 4 проведено численное моделирование нелинейного уравнения Ланжевена. Полученный спектр сравнивается с экспериментальными данными и результатами расчета в рамках упрощенной аналитической модели.

Приближение среднего поля для фазовых переходов первого рода

Будем считать, что вначале кристалл находится в равновесии с окружающим его паром. При росте температуры T в направлении критической температуры, массив кристалла остается почти неизменным вплоть до точки T_m , в которой происходит плавление, и, таким образом, совершается фазовый переход первого рода. Фазовые переходы первого рода можно рассматривать, разлагая свободную энергию Гиббса в ряд Тейлора в ряд по параметру порядка η [7]:

$$G(\eta, T) = G(0, T) + a_1\eta + \frac{a_2}{2}\eta^2 + \frac{a_3}{3}\eta^3 + \frac{a_4}{4}\eta^4 + \dots, \quad (1)$$

т. е. представляя ее в виде потенциала Ландау, являющимся основой теории среднего поля фазовых переходов. В качестве параметра порядка выступает относительная разность плотности вещества в твердой и жидкой фазе.

Для фазовых переходов первого рода $a_1 = 0$, $a_3 < 0$, $a_4 \neq 0$, $a_2 = \alpha(T - T_c)$, и, при удержании минимального числа наиболее важных слагаемых, потенциал Гиббса принимает вид

$$G(\eta, T) = G(0, T) + \frac{\alpha(T - T_c)}{2}\eta^2 - \frac{|a_3|}{3}\eta^3 + \frac{a_4}{4}\eta^4. \quad (2)$$

В выражении для свободной энергии, в отличие от фазовых переходов второго рода, присутствует третья степень параметра порядка. В этом случае фазовый переход носит разрывный характер, т. е. происходит скачкообразно.

Общей особенностью фазовых превращений первого рода является сосуществование двух фаз с одновременными минимумами в точках $\eta = 0$ и $\eta \neq 0$, что приводит к возникновению явления гистерезиса. При изменении температуры система может оставаться в метастабильном состоянии с локальным минимумом G , хотя это не будет состояние с наименьшей свободной энергией. Потенциальный барьер, разделяющий устойчивые состояния, может быть преодолен под действием случайных флуктуаций, которые всегда присутствуют в реальных системах. Это приводит к наблюдаемому конечному времени существования метастабильных состояний.

Экстремумы функции G , зависящей от η , определяются условием

$$\partial G / \partial \eta = a_2 \eta + a_3 \eta^2 + a_4 \eta^3 = 0,$$

что дает значения

$$\eta_1 = 0, \eta_{2,3} = -\frac{a_3}{2a_4} \pm \sqrt{\left(\frac{a_3}{2a_4}\right)^2 - \frac{a_2}{a_4}}. \quad (3)$$

При температуре T_m , для которой

$$G(\eta_1, T) = G(\eta_3, T), \quad (4)$$

происходит скачок параметра упорядочения от η_1 к η_3 (разрыв функции $\eta(T)$), что является характерным для фазового перехода первого рода [8]. В неупорядоченном состоянии параметр порядка $\eta = 0$, в то время как для упорядоченного состояния $\eta > 0$, что справедливо для большинства кристаллических веществ, кроме воды и висмута, для которых наблюдается аномальное увеличение плотности при плавлении. Свободная энергия (2) имеет один глобальный минимум при высокой температуре, два равных минимума при температуре перехода $T_m = T_c + 2\alpha^2 / 9a_3a_4$ и один глобальный и один метастабильный минимум ниже

температуры T_m . Выше температуры перехода состояние $\eta = 0$ является глобальным минимумом, в то время как второе метастабильное состояние $\eta > 0$ сохраняется даже при $T > T_m$ (рис. 1). Вблизи точки перехода, в области предплавления глубина минимумов становится одинаковой, так что $G(\eta) = G_0\eta^2(\eta - \eta_3)^2$.

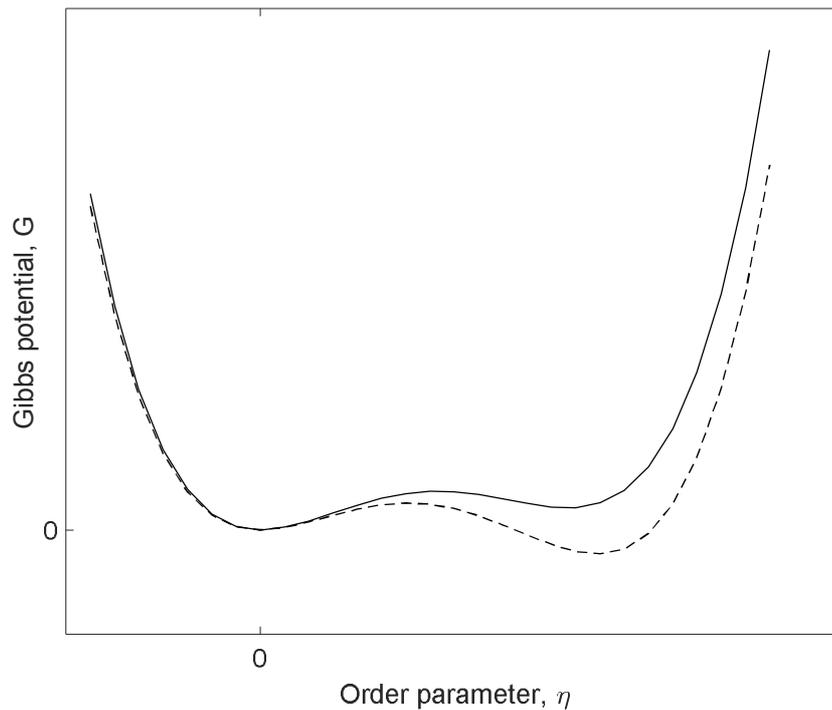


Рис. 1. Общий вид зависимости объемной свободной энергии от параметра порядка для фазового перехода первого рода. Верхняя сплошная кривая соответствует $T > T_m$, нижняя пунктирная кривая – $T < T_m$.

Выбором масштабов η и G_0 и сдвигом η можно преобразовать симметричный бистабильный потенциал к виду

$$G(\eta) = -\eta^2 / 2 + \eta^4 / 4, \quad (5)$$

который фигурирует в дальнейшем рассмотрении флуктуаций предплавления.

Стохастическая динамика флуктуаций параметра порядка

В критических точках, где система изменяет свое макроскопическое состояние, флуктуации играют решающую роль [9-12]. Тем самым, задача определения бифуркаций, характерная для теории равновесных состояний, переходит в проблему динамики неравновесных фазовых переходов. Вблизи точек перехода флуктуации параметров порядка становятся особенно большими, и появляются так называемые «критические флуктуации». Возникающие при этом фазовые переходы, индуцированные внешним шумом, могут быть описаны на основе теории случайных процессов с использованием стохастических дифференциальных уравнений.

Для описания экспериментально наблюдаемого в фазовых переходах фликкер-шума, был предложен подход, основанный на теории среднего поля [13-15]. Его основная идея состоит в превращении белого шума, при воздействии его на нелинейную систему, во флуктуации со спектром $1/f$. Предложенная модель предполагает наличие двух фаз, каждая из которых описывается своим параметром порядка. При этом эффект возникает как в пространственно однородных, так и в пространственно неоднородных системах, которые описаны в рамках модифицированного потенциала Гинзбурга-Ландау для двух переменных.

Мы предлагаем подход, основанный непосредственно на уравнении (5) для потенциала Гиббса, описывающего критические бистабильные состояния при фазовых переходах первого рода. Известно, что в двухъямных бистабильных системах, находящихся под действием случайных сил, возникает сложная хаотическая динамика, способная генерировать спектры с медленно убывающей асимптотикой [16]. Бистабильная система в отсутствие шума находится в одном из устойчивых состояний. Под действием флуктуаций окружающей среды происходят переходы из одного метастабильного состояния в другое. Вблизи точки макроскопической неустойчивости, индуцированные шумом флуктуации приводят к макроскопическому эффекту переключения. В этом случае флуктуации

среды уже нельзя рассматривать как малое возмущение. В бистабильной системе формируются два аттрактора, переключение между которыми осуществляется внешним шумом.

Уравнение, описывающее релаксацию параметра порядка при его отклонении от равновесного значения, в простейшем виде, без учета пространственной неоднородности, может быть записано в виде уравнения Ланжевена [17]

$$\gamma \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\partial G}{\partial \eta} + F(t), \quad (6)$$

где параметр γ учитывает скорость релаксации к устойчивой фазе. Далее он выбран единичным, включением во временную шкалу. Слагаемое $F(t) = \sqrt{2D}\xi(t)$ задает случайный гауссов белый шум с нулевым средним значением, который добавляется, чтобы учесть тепловые флуктуации, имеющие микроскопическое происхождение. Случайный шум $F(t)$ принадлежит статистическому распределению, в котором среднее по ансамблю

$$\langle \xi(t)\xi(t_1) \rangle = \delta(t-t_1), \quad (7)$$

а значение константы D зависит от температуры. Соотношение (7) означает, что флуктуации не коррелируют во времени. Сформулированная модель позволяет рассматривать флуктуации вблизи критической точки, как эквивалентную задачу о нелинейном броуновском вязком движении частицы.

Хаотическое движение частицы в потенциале с двумя минимумами характеризуется двумя разными процессами: мелкими частыми флуктуациями под действием случайной силы $F(t)$ вблизи положений равновесия и более редкими переходами из одного равновесного положения в другое. Если ограничиться только переходами между двумя равновесными состояниями, то задача сводится к марковскому дихотомическому шуму. В такой упрощенной модели имеется два состояния $\eta_1 = -1$ и $\eta_2 = 1$, в которых система пребывает в среднем

время $\tau_1 = \tau_3$. Уравнения для вероятностей P_1 и P_3 пребывания в этих состояниях имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{P}_1 &= -k_1 P_1 + k_3 P_3 \\ \dot{P}_3 &= k_1 P_1 - k_3 P_3 \end{aligned} \quad (8)$$

где $k_1 = k_3 = 1/\tau_1$, и выполняется условие сохранения полной вероятности $P_1 + P_3 = 1$. В стационарном состоянии $P_1 = P_3 = 1/2$, с соответствующим средним значением

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad (9)$$

и корреляционной функцией

$$\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \frac{D_d}{\tau} \exp\left(-\frac{|t-t'|}{\tau}\right), \quad (10)$$

где $\tau = \tau_1 / 2$ – время корреляций, а амплитуда

$$D_d = \frac{\tau}{2}. \quad (11)$$

Корреляционная функция (10) соответствует экспоненциально коррелированному цветному шуму Орнштейна-Уленбека. Спектр такой функции корреляции имеет лоренцевскую форму

$$S_d(\omega) = \frac{D_d}{\pi(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (12)$$

Для определения параметров τ_1 и τ_3 воспользуемся подходом Крамерса. Заметим, что уравнение движения (6) для фазового перехода первого рода в

критической области принимает вид зависящего от времени уравнения Гинзбурга-Ландау [17] со случайным воздействием

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = x - x^3 + \sqrt{2D}\xi(t). \quad (13)$$

Соответствующее уравнению (13) уравнение Фоккера-Планка представим в форме

$$\frac{\partial P(\eta, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \eta} J(\eta, t), \quad (14)$$

где поток вероятности

$$J(\eta, t) = -\frac{\partial G}{\partial \eta} P(\eta, t) - D \frac{\partial P(\eta, t)}{\partial \eta}. \quad (15)$$

С помощью уравнения Фоккера-Планка (14) можно получить [19] приближенную формулу Крамерса для скорости перехода через барьер

$$k_k = \frac{\omega_2 \omega_k}{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta G}{D}\right), \quad (16)$$

где $\omega_n^2 = |G''(\eta_n)| = -1 + 3\eta_n^2$, $k = 1, 3$. В условиях предплавления потенциал Гиббса симметричен и численные значения $\omega_1^2 = 2\omega_2^2 = \omega_3^2 = 2$, $\Delta G = 1/4$. Этим определено время корреляций τ в дихотомической марковской модели и установлена связь между масштабом мелких флуктуаций D источника и масштабом крупных флуктуаций системы D_d . Величина D является параметром, зависящим от вида вещества и температуры.

Мелкомасштабные высокочастотные флуктуации, связанные с движением вблизи положения равновесия, можно оценить на основе решения для гармонического броуновского осциллятора

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -2\eta + \sqrt{2D}\xi(t) \quad (17)$$

со спектром мощности

$$S_0(\omega) = \frac{2D}{1+\omega^2} \Pi. \quad (18)$$

Величина D задает среднее значение флуктуаций $\langle \eta^2 \rangle$. Поскольку при предплавлении потенциальные ямы симметричны, то и усредненный по времени пребывания в каждой из ям высокочастотный спектр (18) одинаков. Полный спектр флуктуаций может быть представлен суммой низкочастотной и высокочастотной составляющих: $S(\omega) = S_d(\omega) + S_0(\omega)$.

Результаты численного моделирования и их обсуждение

Уравнение движения (13) совпадает с уравнением Дюффинга для нелинейного осциллятора, находящегося под действием случайной силы, при большой величине затухания. Его корреляционная функция может иметь различный спектр, в зависимости от выбранных параметров осциллятора и шума.

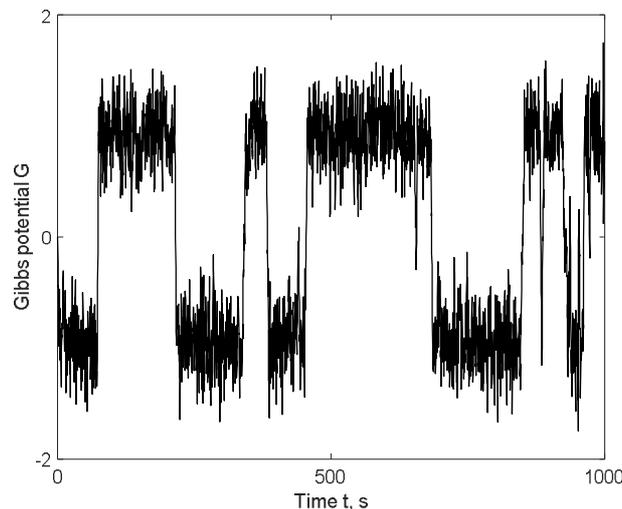


Рис. 2. Пример численной реализации динамики бистабильного осциллятора под действием случайного белого шума

Флуктуационная динамика, описываемая уравнением (13), была рассчитана нами путем численного моделирования ансамбля решений. Изображенная на рис. 2 зависимость показывает пример численного моделирования времен-

ного ряда индуцированных флуктуаций. Она подтверждает предположение о двухмасштабном характере динамики нелинейного осциллятора в критической области. В ней видны высокочастотные хаотические колебания вблизи положений равновесия, которые перемежаются скачкообразными переходами из одной потенциальной ямы в другую. Отметим, что экспериментальные зависимости скорости тепловыделения от времени при предплавлении содержат качественно похожие двухмасштабные компоненты, но переключения происходят менее резко. Экспериментальные реализации временной зависимости флуктуаций не повторяются и не могут непосредственно сравниваться со случайными реализациями, полученными в численном моделировании. Устойчивой характеристикой процесса служит спектр мощности $S(\omega)$, который был рассчитан нами для бистабильного осциллятора на основе численного моделирования ансамбля траекторий. На временном интервале моделирования генерировалось в среднем 40 крупномасштабных осцилляций. Усреднение проводилось по ансамблю из 300 реализаций. Результаты продемонстрировали устойчивость к увеличению длины временного интервала и размеров выборки. Вид спектра при значении параметра $D = 0.07$ приведен на рис. 3 в сравнении с аналитическим спектром, рассчитанным в рамках двухмасштабной модели. Он устойчив к малым нарушениям симметрии потенциала и небольшим вариациям величины D . Сплошная линия показывает результаты прямого численного моделирования. Пунктирная линия – спектр, рассчитанный по двухмасштабной аналитической модели. Экспериментальные данные [6] обозначены треугольниками.

Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей показывает, что как аналитическая, так и численная модели дают спектры, состоящие из двух областей с разной скоростью убывания значений по мере роста частоты. При численном моделировании эти области характеризуются разными линейными наклонами, что было установлено ранее при анализе экспериментальных зависимостей [6]. В то же время, наша упрощенная аналитическая модель не воспроизводит подобных линейных асимптотик. Отметим, что обе примененные нами теоретические модели исходят из единого нелинейного уравнения

Ланжевена и дают качественно близкие выводы, но при существенно лучшем согласии численного моделирования с экспериментальными данными.

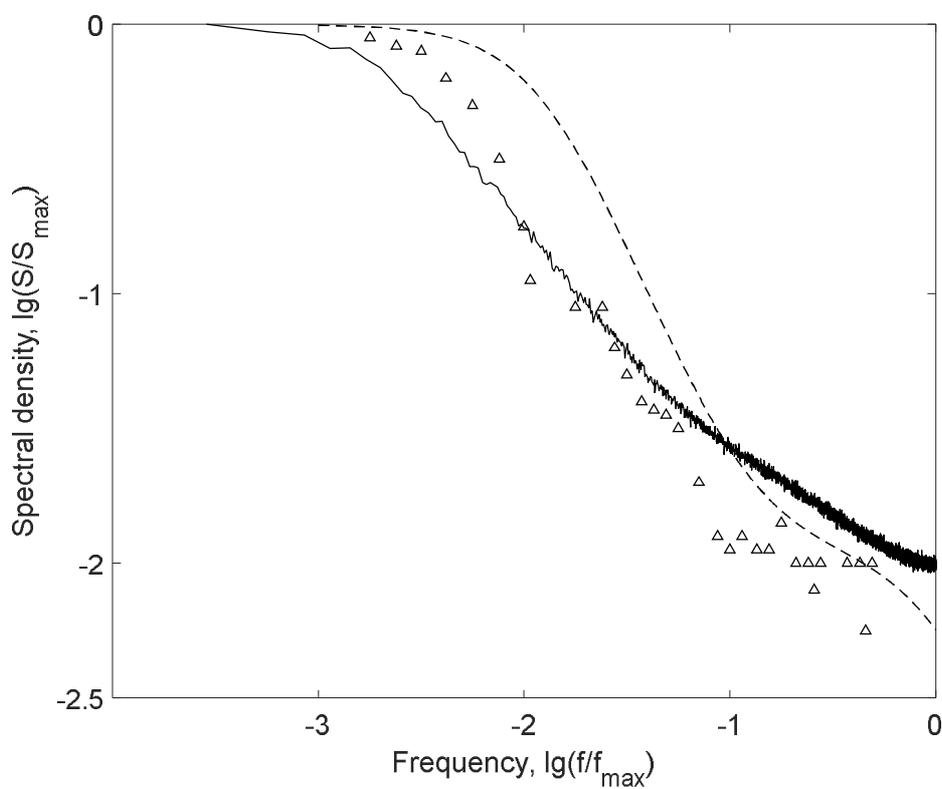


Рис. 3. Зависимость относительной спектральной плотности флуктуаций $\lg(S/S_{\max})$ для образца Cu от относительной частоты $\lg(f/f_{\max})$, где S_{\max} и f_{\max} – максимальные значения.

Величину термических флуктуаций D среды в области предплавления можно определить с помощью уравнения [8]

$$D = \frac{\beta k T}{V}, \quad (19)$$

где β – коэффициент изотермической сжимаемости, V – объем микроструктуры предплавления. Для меди $\beta^{-1} = 13.5$ Па, и расчет показывает, что при температуре предплавления $T \sim 1000$ К флуктуации на уровне, полученном при моделировании спектра предплавления, происходят в структурах с размерами ~ 200 нм. Это указывает на возможную роль бездислокационных зерен поли-

кристаллической меди [20] в процессе предплавления и недостаточность модели однородного среднего поля для полного объяснения наблюдаемых флуктуаций.

Заключение. На основании разработанной нами модели и проведенного численного моделирования можно сделать выводы о природе и механизме флуктуаций предплавления в кристаллах. Высокочастотная часть этих флуктуаций связана с хаотическими колебаниями плотности в каждой из сосуществующих фаз. Низкочастотные флуктуации связаны с более редкими переходами из одной фазы в другую. Описание обоих типов флуктуаций сводится к решению уравнения Ланжевена для нелинейного бистабильного осциллятора. Развита аналитическая двухмасштабная модель флуктуаций предплавления основана на разделении движений на два типа: колебания вблизи положений равновесия и перескоки между ними, скорость которых описывается теорией Крамерса. Она качественно правильно предсказывает общий ход спектра флуктуаций и относительный вклад низких и высоких частот.

Численное моделирование, как и аналитическая модель, использует только один параметр, отражающий интенсивность тепловых колебаний среды. Полученный с помощью численного решения стохастического уравнения спектр флуктуаций значительно лучше аналитической модели согласуется с экспериментальными данными, воспроизводя две области с разными линейными наклонами. Подтверждается высказанное в работе [6] предположение о наличии двух уровней единого физического процесса возникновения изотермических флуктуаций предплавления. Остающееся расхождение теоретической модели с экспериментом все еще превышает экспериментальную погрешность, и его можно отнести к факторам, которые остались за пределами развиваемого приближения.

Для построения более полной динамической модели предплавления потребуется дополнительно принять во внимание поликристаллическое строение кристалла, а также, термическое образование в нем дефектов и кластеров. Частично, эффекты неоднородности плавления можно учесть с помощью гради-

ентного потенциала Ландау-Халатникова. Еще одним существенным предположением в нашей модели была марковость процесса релаксации, отклонение от которой может, в свою очередь, повлиять на детальную структуру спектра флуктуаций. В дальнейшем, интересно изучить результат воздействия на предплавление внешних дополнительных низкочастотных колебаний, способных вызывать в системе стохастический резонанс. В связи с этим, рассмотрение влияния акустических сигналов на фазовые переходы первого рода заслуживает отдельного исследования.

***Благодарность.** Автор выражает благодарность Л.А. Битюцкой за плодотворные обсуждения.*

Список литературы

1. Alarifi, H.A. Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation / H.A. Alarifi, M. Atiş, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz, Y. Zhou // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 12289-12298.
2. Yang, Y. Solid-Liquid Interfacial Premelting / Y. Yang, M. Asta, B.B. Laird // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 100. P. 096102(6).
3. Song, H. A molecular dynamics study of heterogeneous nucleation at grain boundaries during solid-state phase transformations / H. Song, J.J. Hoyt // Computational Materials Science. 2016. V. 117. P. 151-163.
4. Alarifi, H.A. Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation / H.A. Alarifi, A. Atis, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz, Y. Zhou // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 23. P. 12289-12298.
5. Битюцкая, Л.А. Кооперативные эффекты при пред- и постпереходных состояниях при плавлении ионных кристаллов / Л.А. Битюцкая, Е.С. Машкина // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 12. С. 85-88.

6. Битюцкая, Л.А. Тепловой фликкер-шум в диссипативных процессах предплавления кристаллических веществ / Л.А. Битюцкая, Г.Д. Селезнев // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 9. С. 1679-1682.
7. Гиттерман, М. Фазовые превращения. Краткое изложение современных представлений / М. Гиттерман, В. Халперн. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2006. 128 с.
8. Ландау, Л.Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. М.: Физматлит, 2005. 616 с.
9. Ma, T. Phase transition dynamics / 9. T. Ma, Sh. Wang. NY: Springer, 2014. 555 p.
10. Henkel, M. Non-equilibrium phase transitions / M. Henkel, M. Pleimling. Dordrecht: Springer, 2010. 544 p.
11. Täuber, U.C. Critical dynamics / U.C. Täuber. NY: Cambridge, 2014. 511 p.
12. Limmer, D.T. Premelting, fluctuations, and coarse-graining of water-ice interfaces / D.T. Limmer, D. Chandler // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 18. С. 505(7).
13. Koverda, V.P. Low-frequency fluctuations in stochastic process with $1/f^\alpha$ spectrum / V.P. Koverda, V.N. Skokov // Technical Physics. 2009. V. 54. №5. P. 770-774.
14. Koverda, V.P. Fluctuations with $1/f^\alpha$ spectrum in nonequilibrium phase transitions in spatially distributed system / V.P. Koverda, V.N. Skokov // Technical Physics. 2010. V. 55. V. №4. P. 442-449.
15. Koverda, V.P. Stochastic resonance and $1/f$ noise at coupled phase transitions / V.P. Koverda, V.N. Skokov // Physica A. 2014. V. 393. P. 173-181.
16. Maduriera, A.J.R. Escape from fluctuating double well / A.J.R. Maduriera, P. Hänggi // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. №5. P. 3849-3861.
17. Ван Кампен, Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии / Н.Г. Ван Кампен. М.: Высшая школа, 1990. 376 с.
18. Хостхемке, В. Индуцированные шумом переходы / В. Хостхемке, Р. Лефевр. М.: Мир, 1987. 400 с.

19. Nitzan, A. Chemical dynamics in condensed phases / A. Nitzan. Oxford: Oxford University Press, 2006. 719 p.

20. Конева, Н. А. Критические размеры зерен кристаллов микро- и мезоуровня / Н. А. Конева, Н. А. Попова, Э. В. Козлов // Изв. РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74. С. 630-634.

References

1. Alarifi, H.A. Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation / H.A. Alarifi, M. Atiş, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz, Y. Zhou // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 12289-12298.

2. Yang, Y. Solid-Liquid Interfacial Premelting / Y. Yang, M. Asta, B.B. Laird // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 100. P. 096102(6).

3. Song, H. A molecular dynamics study of heterogeneous nucleation at grain boundaries during solid-state phase transformations / H. Song, J.J. Hoyt // Computational Materials Science. 2016. V. 117. P. 151-163.

4. Alarifi, H.A. Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation / H.A. Alarifi, A. Atis, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz, Y. Zhou // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 23. P. 12289-12298.

5. Bityutskaya, L.A. Cooperative effects in pre- and post-transition states during melting of ionic crystals / L.A. Bityutskaya, E.S. Mashkina // Letters to the ZhTF. 1995. V. 21. Iss. 12. P. 85-88.

6. Bityutskaya, L.A. Thermal flicker noise in dissipative processes of pre-melting crystalline substances / L.A. Bityutskaya, G.D. Seleznev // FTT. 1999. V. 41. Iss. 9. P. 1679-1682.

7. Gitterman, M. Phase transformations. A summary of modern ideas / M. Gitterman, V. Halpern. M.-Izhevsk: Research Center «Regular and chaotic dynamics», 2006. 128 p.

8. Landau, L.D. Statistical Physics / L.D. Landau, E.M. Lifshits. M.: Fizmatlit, 2005. 616 p.

9. Ma, T. Phase transition dynamics / 9. T. Ma, Sh. Wang. NY: Springer, 2014. 555 p.
10. Henkel, M. Non-equilibrium phase transitions / M. Henkel, M. Pleimling. Dordrecht: Springer, 2010. 544 p.
11. Täuber, U.C. Critical dynamics / U.C. Täuber. NY: Cambridge, 2014. 511 p.
12. Limmer, D.T. Premelting, fluctuations, and coarse-graining of water-ice interfaces / D.T. Limmer, D. Chandler // J. Chem. Phys. 2014. V. 141 P. 18C505(7).
13. Koverda, V.P. Low-frequency fluctuations in stochastic process with $1/f^\alpha$ spectrum / V.P. Koverda, V.N. Skokov // Technical Physics. 2009. V. 54. №5. P. 770-774.
14. Koverda, V.P. Fluctuations with $1/f^\alpha$ spectrum in nonequilibrium phase transitions in spatially distributed system / V.P. Koverda, V.N. Skokov // Technical Physics. 2010. V. 55. V. №4. P. 442-449.
15. Koverda, V.P. Stochastic resonance and $1/f$ noise at coupled phase transitions / V.P. Koverda, V.N. Skokov // Physica A. 2014. V. 393. P. 173-181.
16. Maduriera, A.J.R. Escape from fluctuating double well / A.J.R. Maduriera, P. Hänggi // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. №5. P. 3849-3861.
17. Van Kampen, N.G. Stochastic processes in physics and chemistry / N.G. Van Kampen. M.: Higher school, 1990. 376 p.
18. Khosthemke, V. Noise-induced transitions / V. Khosthemke, R. Lefebvre. M.: World, 1987. 400 p.
19. Nitzan, A. Chemical dynamics in condensed phases / A. Nitzan. Oxford: Oxford University Press, 2006. 719 p.
20. Koneva, N.A. Critical grain sizes of crystals of the mimic and mesoscale / N.A. Koneva, N.A. Popova, E.V. Kozlov // Izv. RAS. The series of physics. 2010. T. 74. P. 630-634.

Головинский Павел Абрамович – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры инноватики и строительной физики Воронежского государственного технического университета

УДК 539.3:620.193:669

**УЧЕТ ВЛИЯНИЯ АГРЕССИВНЫХ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СРЕД
НА НАПРЯЖЁННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ
СФЕРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА**

В.О. Кузнецова*

*Тульский государственный университет, Российская Федерация,
г. Тула, пр-т Ленина, 92*

**Адрес для переписки: Кузнецова Виолетта Олеговна,*

E-mail: kuznecova_violetta@mail.ru

Рассматривается создание математической модели, описывающей влияние коррозионной водородной среды на НДС тонкой пологой сферической оболочки из титанового сплава ВТ1-0, нагрузка равномерно распределена по всей оболочке. Для построения модели с заданными характеристиками использовалась нелинейная модель, описанная в нормированных пространствах напряжений. Закрепление оболочки по контуру жёсткое. Выработана схема решения задач наводороживания оболочек из титанового сплава. Решение задачи на практике выполнялось двухшаговым методом последовательных возмущений параметров с использованием пакетов прикладных программ MatLab и Maple. Для решения системы разрешающих дифференциальных уравнений применён метод конечных разностей. Рассмотрено решение диффузионного уравнения агрессивной водородной среды, а также произведено сравнение полученного решения с результатами классической теории, не учитывающей агрессивное воздействие коррозионной среды.

Ключевые слова: сферическая оболочка, большие прогибы, титановый сплав, конечные разности, изотропный материал

ACCOUNTING FOR THE INFLUENCE OF AGGRESSIVE HYDROGEN-CONTAINING MEDIA ON STRESS-STRAIN STATE OF A SPHERICAL SHELL MADE OF TITANIUM ALLOY

V.O. Kuznetsova

Tula state University, Russian Federation, Tula, Ave. Lenin, 92

**Correspondence address: Violetta Kuznetsova,*

E-mail: kuznetsova_violetta@mail.ru

We consider the creation of a mathematical model describing the effect of a corrosive hydrogen environment on the formation of a thin flat spherical shell made of titanium alloy VT1-0, the load is evenly distributed throughout the shell. To build a model with the specified characteristics, a nonlinear model described in normalized stress spaces was used. Fixing the shell along the contour is rigid. A scheme for solving problems of hydrogenation of titanium alloy shells has been developed. In practice, the problem was solved using a two-step method of sequential parameter perturbations using MatLab and Maple application software packages. The finite difference method is applied to solve the system of resolving differential equations. The solution of the diffusion equation of an aggressive hydrogen medium is considered, and the obtained solution is compared with the results of the classical theory, which does not take into account the aggressive effect of a corrosive medium.

Keywords: spherical shell, large deflections, titanium alloy, finite differences, isotropic material

Введение. Титановые сплавы имеют широкое применение в строительной отрасли, а также для изготовления сооружений в авиационной, ракетной и химической отраслях промышленности. Это следует из того, что титан и его сплавы обладают большим набором ценных свойств, например: стойкость к разрушению, малый удельный вес, высокая механо- и жаропрочность, высокий уровень пластичности при низких температурах, широкое распространение титана

в природе и пр. [1]. Титановые сплавы, изначально не обладая чувствительностью к виду напряженного состояния, в процессе наводороживания приобретают свойства разнсопротивляемости, которые способны меняться во времени. Это приводит к повышению хрупкости и раннему разрушению.

Выбранный подход к решению задачи о влиянии коррозионной водородосодержащей среды на НДС тонкой пологой сферической оболочки из титанового сплава ВТ1-0 представляет собой численный метод, основанный на замене производных разностными схемами. В качестве решения задачи, обладающей тройной нелинейностью, примем двухшаговый метод последовательных возмущений параметров [9], который способен линеаризовать полученные уравнения, также этот метод обладает высокой точностью. Чтобы решить поставленную задачу методом конечных разностей, на расчётной схеме строится сетку, затем необходимо выбрать разностную схему. Для каждого из узлов сетки записываем разностное уравнение, а затем выполняем учёт граничных условий. В результате, получаем систему линеаризованных алгебраических уравнений, в качестве решения которой результатом являются приближенные результаты в заданных узлах.

Теоретическая часть

Рассматриваются тонкие пологие сферические оболочки, отношение стрелы подъема которых в центре f к меньшему радиусу a в плане составляет:

$$\frac{f}{a} \leq \frac{1}{5},$$

а отношение толщины оболочки h к наименьшему радиусу кривизны

$$\frac{h}{R_{\min}} \leq \frac{1}{20}. \quad (1)$$

В связи с пологостью оболочки геометрия поверхности отождествляется с геометрией на проектной плоскости, и криволинейная система координат заменяется полярной системой.

Рассмотрим упругое равновесие полой сферической оболочки толщиной h под действием поперечной осесимметричной равномерно-распределенной нагрузки q и водородосодержащей среды с концентрацией λ . Примем кинетический потенциал деформаций в виде [11]:

$$W_1 = (A_e(\lambda) + B_e(\lambda)\xi)\sigma^2 + (C_e(\lambda) + D_e(\lambda)\xi + E_e(\lambda)\eta\cos 3\phi)\tau^2 + [(A_p(\lambda) + B_p(\lambda)\xi)\sigma^2 + (C_p(\lambda) + D_p(\lambda)\xi + E_p(\lambda)\eta\cos 3\phi)\tau^2]^n, \quad (2)$$

где $A_e(\lambda), B_e(\lambda), \dots, A_p(\lambda), B_p(\lambda), \dots$ – физические функции потенциала квазилинейной и нелинейной частей, зависящие от степени водородонасыщения. Зависимости механических свойств материала вычислены в результате полиномиальной интерполяции значений коэффициентов при заданном уровне концентрации среды λ (0; 0,01; 0,03 и 0,05 %) и для сплава ВТ1-0 принимают вид:

$$V_{ek}(\lambda) = e_{0k} + e_{1k} \cdot \lambda + e_{2k} \cdot \lambda^2; V_{pk}(\lambda) = p_{0k} + p_{1k} \cdot (p_{2k})^\lambda; \quad (3)$$

$$A_e(\lambda) = V_{e1}(\lambda); B_e(\lambda) = V_{e3}(\lambda); C_e(\lambda) = V_{e2}(\lambda); D_e(\lambda) = V_{e4}(\lambda); E_e(\lambda) = V_{e5}(\lambda);$$

$$A_p(\lambda) = V_{p1}(\lambda); B_p(\lambda) = V_{p3}(\lambda); C_p(\lambda) = V_{p2}(\lambda); D_p(\lambda) = V_{p4}(\lambda); E_p(\lambda) = V_{p5}(\lambda),$$

где e_{ik}, p_{ik} – коэффициенты полиномов $i = 0..3; k = 1..3$.

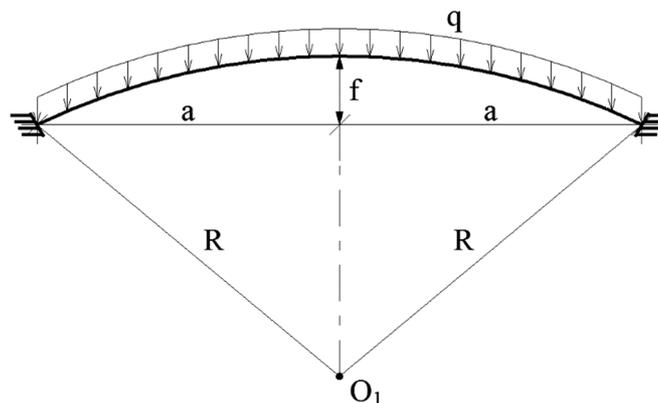


Рис. 1. Схема задачи

Для оболочки принято постоянство основных радиусов кривизны средней поверхности в плане: $R_1 = R_2 = R$. Главные кривизны оболочки обретают значение $k_1 = k_2 = k = 1/R$. Рассмотрим оболочки, в которых возможно не учитывать разницу между длиной дуги срединной поверхности и её проекцией на плоскость [1].

Тогда используем зависимости вида:

а) компоненты деформации срединной поверхности:

$$\varepsilon_r = u_{,r} - kw + 0,5(w_{,r})^2; \quad \varepsilon_\phi = \frac{u}{r} - kw, \quad (4)$$

где $\varepsilon_r, \varepsilon_\phi$ – радиальные и окружные относительные деформации в срединных поверхностях; u, w – радиальные перемещения и прогибы; k – главная кривизна; r – радиальная координата;

б) компоненты изгибной деформации:

$$\chi_r = -w_{,rr}; \quad \chi_\phi = -\frac{w_{,r}}{r}. \quad (5)$$

в) формулы для компонентов тензора деформаций через параметры $\varepsilon_r, \varepsilon_\phi$ и кривизны χ_r, χ_ϕ :

$$e_r = \varepsilon_r + z\chi_r; \quad e_\phi = \varepsilon_\phi + z\chi_\phi, \quad (6)$$

где z – вертикальная координата, которая отмеряется от средней поверхности оболочки, имеет направление к центру кривизны.

Подставляя зависимости (4)-(5) в (6), в результате получаем выражения для компонентов тензора деформаций через перемещения и прогибы:

$$e_r = u_{,r} - kw + 0,5(w_{,r})^2 - zw_{,rr}; \quad e_\phi = \frac{u}{r} - kw - z\frac{w_{,r}}{r}. \quad (7)$$

Взаимосвязь деформаций с напряжениями получена благодаря применению выражений Кастильяно к потенциалу W_1 , которые принимают вид:

$$e_k = \frac{\partial W_1}{\partial \sigma_k}; \quad \gamma_{ij} = \frac{\partial W_1}{\partial \tau_{ij}}; \quad (i, j, k = 1, 2, 3) \quad (8)$$

$$e_{ij} = 2C_e(\lambda)\sigma_{ij} / 3 + 2(A_e(\lambda) - C_e(\lambda))\sigma\delta_{ij} / 3 + T_{ij}(\lambda), \quad (9)$$

где $T_{ij}(\lambda)$ - нелинейная составляющая уравнений состояния.

При этом $T_{ij}(\lambda)$ рассматривается как сумма двух слагаемых:

$$T_{ij}(\lambda) = T_{ij}^e(\lambda) + T_{ij}^p(\lambda). \quad (10)$$

Связь между деформациями и напряжениями представим в виде:

$$\begin{Bmatrix} e_r \\ e_\theta \end{Bmatrix} = [A] \begin{Bmatrix} \sigma_r \\ \sigma_\theta \end{Bmatrix}. \quad (11)$$

Обращая соотношения (11), получаем зависимость напряжений от деформаций:

$$\begin{Bmatrix} \sigma_r \\ \sigma_\theta \end{Bmatrix} = [B] \begin{Bmatrix} e_r \\ e_\theta \end{Bmatrix}, \quad (12)$$

где $[B] = [A]^{-1}$.

Здесь $A_{11}, A_{12}..A_{44}$ – составляющие симметричной матрицы $[A]$ – т. е. функции, содержащие постоянные потенциала W_1 .

Связь моментов и усилий с компонентами деформаций оболочки приведём к виду:

$$\begin{aligned}
 M_r &= K_{11}(\lambda)\varepsilon_r + K_{12}(\lambda)\varepsilon_\phi + D_{11}(\lambda)\chi_r + D_{12}(\lambda)\chi_\phi; \\
 M_\theta &= K_{21}(\lambda)\varepsilon_r + K_{22}(\lambda)\varepsilon_\phi + D_{21}(\lambda)\chi_r + D_{22}(\lambda)\chi_\phi; \\
 N_r &= C_{11}(\lambda)\varepsilon_r + C_{12}(\lambda)\varepsilon_\phi + K_{11}(\lambda)\chi_r + K_{12}(\lambda)\chi_\phi; \\
 N_\theta &= C_{21}(\lambda)\varepsilon_r + C_{22}(\lambda)\varepsilon_\phi + K_{21}(\lambda)\chi_r + K_{22}(\lambda)\chi_\phi.
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

С учётом влияния степени наводороживания материалов при концентрации λ материальные функции имеют вид:

$$C_{ij}(\lambda) = \int_{-h/2}^{h/2} B_{ij}(\lambda) dz; \quad K_{ij}(\lambda) = \int_{-h/2}^{h/2} B_{ij}(\lambda) z dz; \quad D_{ij}(\lambda) = \int_{-h/2}^{h/2} B_{ij}(\lambda) z^2 dz,
 \tag{14}$$

где B_{ij} – функции, подлежащие определению из экспериментов по деформированию образцов материала при разных уровнях концентрации водорода λ .

Применение любых определяющих соотношений не меняет уравнений статико-геометрической природы [2], поэтому, при условии $zk \ll 1$ уравнения равновесия принимают вид:

$$\begin{aligned}
 M_{r,r,r} - M_{\phi,r}/r + 2M_{r,r}/r + k(N_r + N_\phi) + N_r w_{,rr} &= -q; \\
 N_{r,r} + (N_r - N_\phi)/r - k[M_{r,r} + (M_r - M_\phi)/r] &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Используя условия (15), а также выражения для усилий и моментов (14), получим систему двух нелинейных дифференциальных уравнений относительно функций u и w , связанных с уровнем наводороживания λ . Для линеаризации этих уравнений используем двухшаговый метод последовательных возмущений параметров [9, 10], согласно которому запишем выражения для приращений деформаций и кривизн срединной поверхности:

$$\delta e_r = \frac{\partial e_r}{\partial \sigma_r} \delta \sigma_r + \frac{\partial e_r}{\partial \sigma_\phi} \delta \sigma_\phi + \frac{\partial e_r}{\partial \lambda} \delta \lambda; \quad \delta e_\phi = \frac{\partial e_\phi}{\partial \sigma_\phi} \delta \sigma_\phi + \frac{\partial e_\phi}{\partial \sigma_r} \delta \sigma_r + \frac{\partial e_\phi}{\partial \lambda} \delta \lambda;
 \tag{16}$$

$$\delta\varepsilon_r = \delta u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r}; \quad \delta\varepsilon_\phi = \frac{\delta u}{r} - k\delta w, \quad (17)$$

$$\delta\chi_r = -\delta w_{,rr}; \quad \delta\chi_\phi = -\frac{\delta w_{,r}}{r}. \quad (18)$$

Зависимости приращений деформаций в точке через приращения деформаций срединной поверхности $\delta\varepsilon_r$ и $\delta\varepsilon_\phi$ и кривизн срединной поверхности $\delta\chi_r$ и $\delta\chi_\phi$ представляются следующим образом:

$$\delta e_r = \delta\varepsilon_r + z\delta\chi_r; \quad \delta e_\phi = \delta\varepsilon_\phi + z\delta\chi_\phi. \quad (19)$$

Используя уравнения (18)-(20), получим выражения, связывающие приращения деформаций и перемещений:

$$\delta e_r = \delta u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}; \quad \delta e_\phi = \frac{\delta u}{r} - k\delta w - z \frac{\delta w_{,r}}{r}. \quad (20)$$

Далее рассматриваем задачу, где процесс воздействия агрессивной водородосодержащей среды на оболочку завершён, и она наводорожена [13]. Таким образом, дифференцировать по параметру λ в выражениях приращений деформаций (16) не требуется. Это необходимо в том случае, когда процесс наводороживания сопровождается ростом нагрузки, а следовательно – увеличением напряжений.

Используя уравнения (14) и зависимости (20), получим зависимости приращений усилий и моментов от приращений перемещений:

$$\begin{aligned} \delta N_r &= C_{11}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - \\ &- K_{11}(\lambda)\delta w_{,rr} + C_{12}(\lambda)\left(\frac{\delta u}{r} - k\delta w - z \frac{\delta w_{,r}}{r}\right) - K_{12}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r} \\ \delta N_\phi &= C_{12}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - \\ &- K_{12}(\lambda)\delta w_{,rr} + C_{22}(\lambda)\left(\frac{\delta u}{r} - k\delta w - z \frac{\delta w_{,r}}{r}\right) - K_{22}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \delta M_r &= K_{11}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - \\
 &- D_{11}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r} + K_{11}(\lambda) \left(\frac{\delta u}{r} - k\delta w \right) - D_{12}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r} \\
 \delta M_\phi &= K_{12}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - \\
 &- D_{12}(\lambda) \delta w_{,rr} + K_{22}(\lambda) \left(\frac{\delta u}{r} - k\delta w \right) - D_{22}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r}.
 \end{aligned} \tag{21}$$

Запишем в приращениях уравнения равновесия полой сферической оболочки, исключая члены второго порядка малости и выше:

$$\begin{aligned}
 \delta M_{r,rr} - \delta M_{\phi,r} / r + 2\delta M_{r,r} / r + k(\delta N_r + \delta N_\phi) + \delta N_r w_{,rr} + N_r \delta w_{,rr} &= -\delta q \\
 \delta N_{r,r} + (\delta N_r - \delta N_\phi) / r - k[\delta M_{r,r} + (\delta M_r - \delta M_\phi) / r] &= 0.
 \end{aligned} \tag{22}$$

Полученную в приращениях систему разрешающих дифференциальных уравнений (22) дополним граничными условиями. Для осесимметричной задачи в центре оболочки поворот нормали к срединной поверхности, радиальные перемещения и их приращения равны нулю ($w_{,r} = 0, u = 0, \delta w_{,r} = 0, \delta u = 0$).

Подставив в уравнения равновесия (22) выражения приращений усилий и моментов (21), получим систему линеаризованных разрешающих дифференциальных уравнений для приращений прогибов и радиальных перемещений:

$$\begin{aligned}
 &\frac{\delta u}{r} [K_{11}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - D_{11}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r} + K_{11}(\lambda) \left(\frac{\delta u}{r} - k\delta w \right) - D_{12}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r}] - \\
 &- \delta w_{,r} [K_{12}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - D_{12}(\lambda) \delta w_{,rr} + K_{22}(\lambda) \left(\frac{\delta u}{r} - k\delta w \right) - D_{22}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r}] + \\
 &2 \frac{\delta u}{r} [K_{11}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - D_{11}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r} + K_{11}(\lambda) \left(\frac{\delta u}{r} - k\delta w \right) - D_{12}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r}] + \\
 &+ k(C_{11}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - K_{11}(\lambda) \delta w_{,rr} + C_{12}(\lambda) \left(\frac{\delta u}{r} - k\delta w - z \frac{\delta w_{,r}}{r} \right) - K_{12}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r} + \\
 &C_{12}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - K_{12}(\lambda) \delta w_{,rr} + C_{22}(\lambda) \left(\frac{\delta u}{r} - k\delta w - z \frac{\delta w_{,r}}{r} \right) - K_{22}(\lambda) \frac{\delta w_{,r}}{r} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +w_{,rr} [C_{11}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - K_{11}(\lambda)\delta w_{,rr} + C_{12}(\lambda)(\frac{\delta u}{r} - k\delta w - z\frac{\delta w_{,r}}{r}) - K_{12}(\lambda)\frac{\delta w_{,r}}{r}] + \\
& +\delta w_{,rr} [C_{11}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - K_{11}(\lambda)\delta w_{,rr} + C_{12}(\lambda)(\frac{\delta u}{r} - k\delta w - z\frac{\delta w_{,r}}{r}) - \\
& -K_{12}(\lambda)\frac{\delta w_{,r}}{r}] = -\delta; \tag{23}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\delta u}{r} [C_{11}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - K_{11}(\lambda)\delta w_{,rr} + C_{12}(\lambda)(\frac{\delta u}{r} - k\delta w - z\frac{\delta w_{,r}}{r}) - K_{12}(\lambda)\frac{\delta w_{,r}}{r}] + \\
& + (C_{11}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - K_{11}(\lambda)\delta w_{,rr} + C_{12}(\lambda)(\frac{\delta u}{r} - k\delta w - z\frac{\delta w_{,r}}{r}) - K_{12}(\lambda)\frac{\delta w_{,r}}{r} - \\
& - C_{12}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - K_{12}(\lambda)\delta w_{,rr} + C_{22}(\lambda)(\frac{\delta u}{r} - k\delta w - z\frac{\delta w_{,r}}{r}) - K_{22}(\lambda)\frac{\delta w_{,r}}{r}) - \\
& - k[\frac{\delta u}{r} [K_{11}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - D_{11}(\lambda)\frac{\delta w_{,r}}{r} + K_{11}(\lambda)(\frac{\delta u}{r} - k\delta w) - D_{12}(\lambda)\frac{\delta w_{,r}}{r} + \\
& + (K_{11}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - D_{11}(\lambda)\frac{\delta w_{,r}}{r} + K_{11}(\lambda)(\frac{\delta u}{r} - k\delta w) - D_{12}(\lambda)\frac{\delta w_{,r}}{r} - \\
& - K_{12}(\lambda)(u_{,r} - k\delta w + w_{,r} \delta w_{,r} - z\delta w_{,rr}) - D_{12}(\lambda)\delta w_{,rr} + K_{22}(\lambda)(\frac{\delta u}{r} - k\delta w) - D_{22}(\lambda)\frac{\delta w_{,r}}{r}]] = 0. \tag{24}
\end{aligned}$$

В процессе химической адсорбции водород в конечном итоге распадается на атомы, которые затем проникают вглубь материала [5, 6]. Плотность потока J или количество вещества, проникающего за единицу времени через единицу поверхности, перпендикулярную этому потоку, строго пропорциональна пространственному градиенту концентрации λ . Для не больших перепадов концентрации водорода в среде возможно применение первого закона Фика, который гласит, что количество вещества, проникающее через воображаемое сечение, перпендикулярное направлению диффундирования, строго пропорционально величине градиента концентрации вещества в этом сечении, площади сечения и времени диффундирования:

$$J = -D \text{grad} \lambda = -D \frac{\delta \lambda}{\delta z}, \tag{25}$$

где D - константа диффузии, z - координата в направлении диффузии.

В рассматриваемой задаче физически активная среда контактирует с оболочкой только по верхней или нижней поверхности, что приводит к одномерности процесса диффузии.

Для поставленной одномерной задачи уравнение (25) запишется в виде первого закона Фика, имеющего вид:

$$J = -D\delta\lambda_z.$$

Для титановых сплавов концентрация не влияет на коэффициент диффузии, поэтому из первого закона Фика вытекает второй закон в виде:

$$\frac{\partial\lambda(z,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2\lambda(z,t)}{\partial z^2}, \quad (26)$$

где t – текущее время.

Из выражения (26) очевидно, что скорость изменения процесса диффузии во времени зависит только от константы диффузии D . Диффузия водорода в оболочку подобно теплопроводности. Заданное уравнение аналогично дифференциальному уравнению теплопроводности для одномерного потока тепла. Разница лишь в том, что в выражении для передачи тепла вместо константы диффузии принимается коэффициент теплопроводности [14].

Чтобы решить уравнение диффузии, используются методы, что и для решения температурных задач. Используем метод разделения переменных – нахождение совокупности частных решений, которые удовлетворяют уравнению (26) начальными и граничными условиями. Далее рассмотрим решения по принципу наложения: частное решение найдём в виде произведения двух функций – одна из них зависит от времени, а другая – от координаты. Для решения задач наводороживания целесообразно применять метод интегрального преобразования Фурье. Кроме этого применимы численные методы решения, такой как метод конечных разностей [6, 8].

Для решения уравнения (26) при явлении одностороннего и двухстороннего диффундирования используем решения, представленные в работе [9].

При процессе одностороннего диффундирования решение имеет вид:

$$\lambda(z, t) = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1)z/h + (2/\pi) \sum_{i=1}^{\infty} \sin(i \cdot \pi \cdot z/h) \exp(-F_o \pi^2 i^2) \times [\lambda_2 \cos(i \cdot \pi) - \lambda_1]/i, \quad (27)$$

где $F_o = Dt/h^2$ – число Фурье; i – число членов ряда; λ_1 и λ_2 – краевые условия для концентрации среды сверху и снизу оболочки; h – толщина оболочки; z – координата по толщине оболочки.

Граничные условия выразим следующим образом:

а) воздействие среды происходит со стороны приложения силовой нагрузки:

$$\lambda(-h/2, t) = \lambda_{\infty} = \lambda_1; \quad \lambda(+h/2, t) = 0 = \lambda_2. \quad (28)$$

Начальные условия запишутся в виде

$$\lambda(z, 0) = 0. \quad (29)$$

Экспериментальная часть

Заменяя производные конечными разностями в программном комплексе MATLAB полученные разрешающие уравнения, и обработав вычислительный алгоритм, приходим к следующим результатам решения поставленной задачи при процессе односторонней диффузии со стороны приложения поперечной силовой нагрузки, которые приведены на рисунках 2-7:

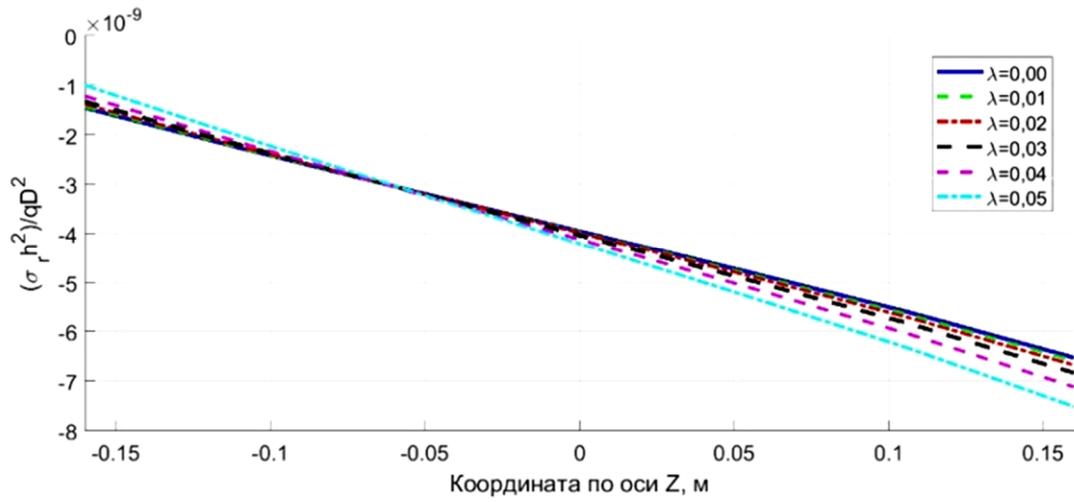


Рис. 2. Напряжения σ_r в точке $1/2$ диаметра оболочки (по толщине)

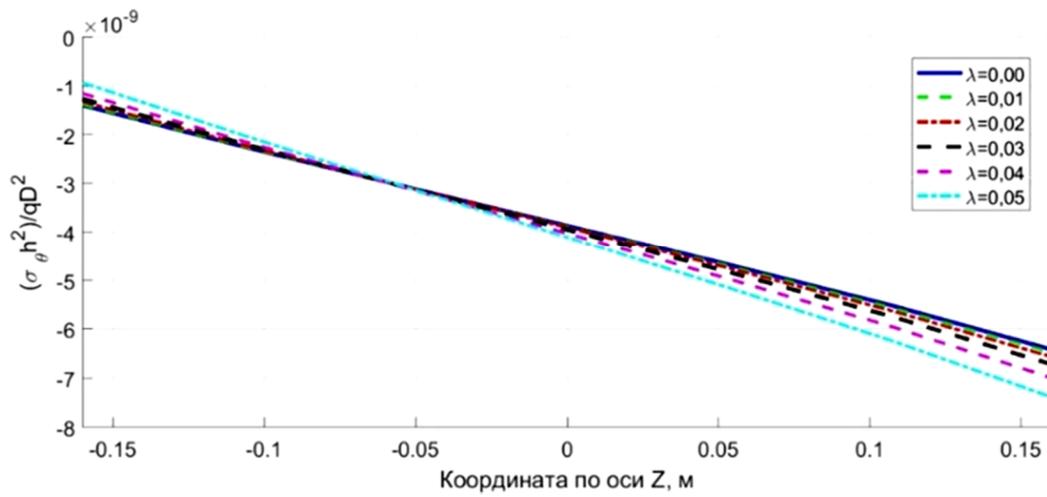


Рис. 3. Напряжения σ_θ в точке $1/2$ диаметра оболочки (по толщине)

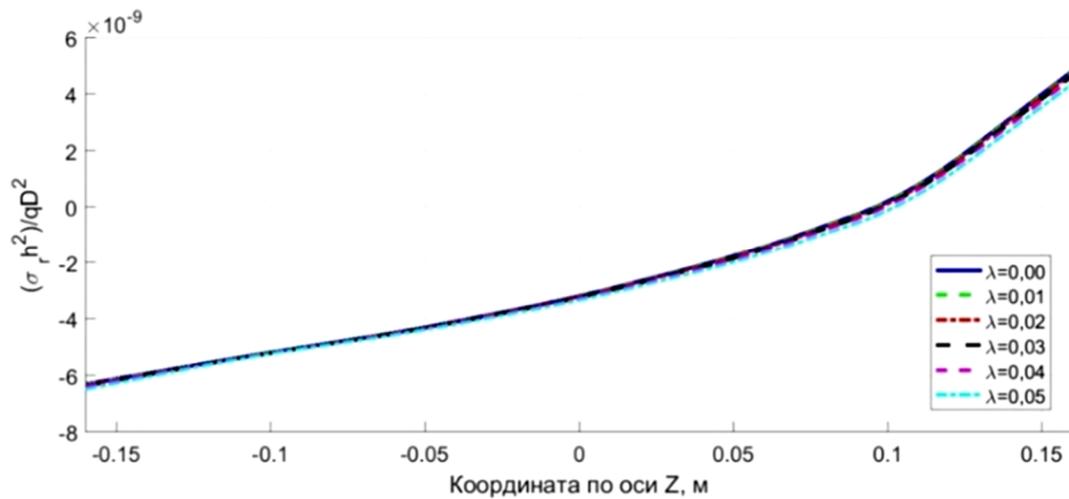


Рис. 4. Напряжения σ_r в точке края оболочки (по толщине)

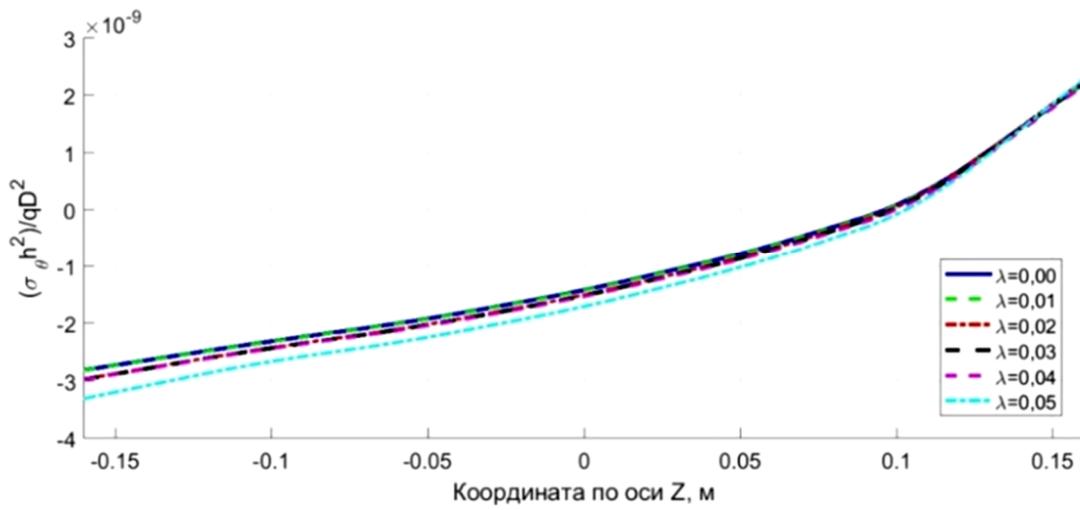


Рис. 5. Напряжения σ_ϕ в точке края оболочки (по толщине)

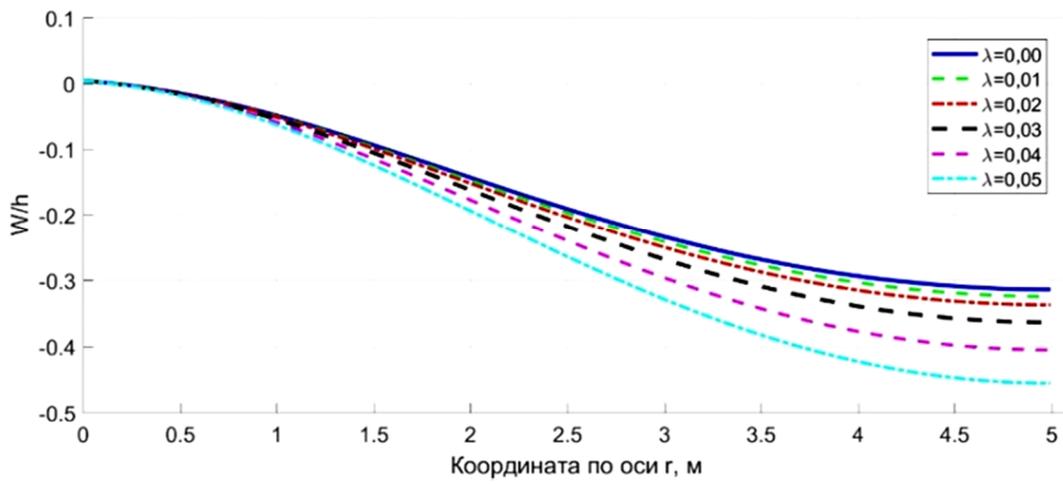


Рис. 6. Прогибы в оболочке

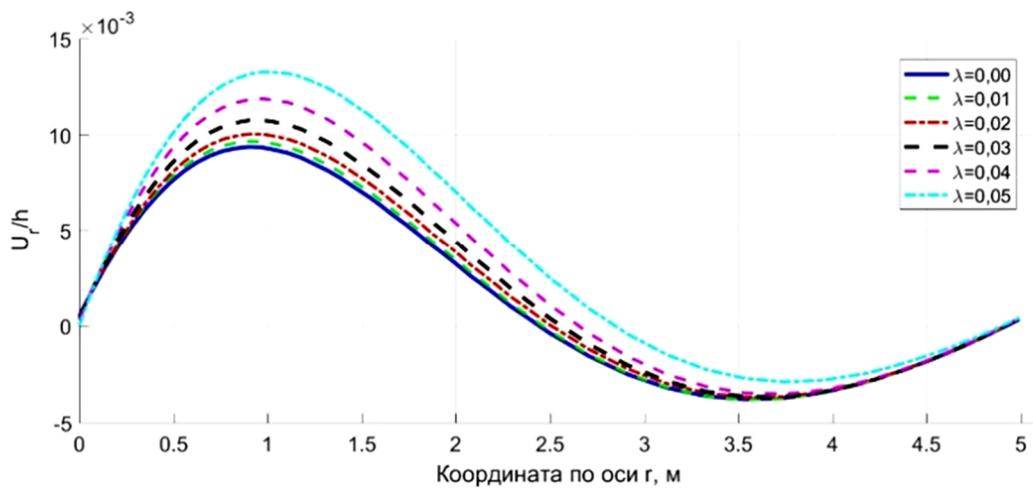


Рис. 7. Горизонтальные перемещения вдоль радиуса

На рисунках 2-5 показаны графики зависимости напряжений σ_r и σ_ϕ по толщине оболочки от степени концентрации агрессивной водородосодержащей среды. Рисунки 6 и 7 отражают графики прогибов и горизонтальных перемещений оболочки.

Результаты и их обсуждение

Сравним полученные результаты с результатами И.Г. Овчинникова и Л.А. Кирилловой [6], при получении которых использовались простейшие физические соотношения, в зависимости от степени концентрации λ [7]:

$$\sigma_r = k \frac{\psi}{1-\nu^2} (\varepsilon_r + \nu \varepsilon_\phi) p;$$

$$\sigma_\phi = k \frac{\psi}{1-\nu^2} (\varepsilon_\phi + \nu \varepsilon_r);$$

$$\psi = \sigma_i / \varepsilon_i,$$

где ψ – функция, учитывающая воздействие вида напряжённого состояния, а также водородного воздействия на характер физических соотношений, k – главная кривизна оболочки, σ_i – интенсивность напряжений, ε_i – интенсивность деформаций, ν – коэффициент поперечной деформации.

Сравнивая в программном комплексе MATLAB полученные решения по разработанной модели [10-11] с результатами по теории И.Г. Овчинникова [6-7], можно произвести следующий анализ: результаты отличаются из-за того, что в теории И.Г. Овчинникова не учитывается влияние наводороживания при разных сложных видах напряжённого состояния.

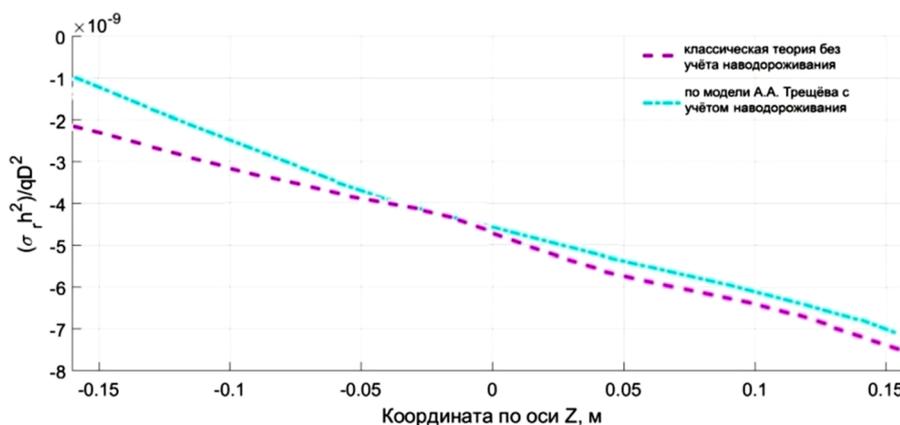


Рис. 8. Напряжения σ_r в точке 1/2 диаметра оболочки (по толщине)

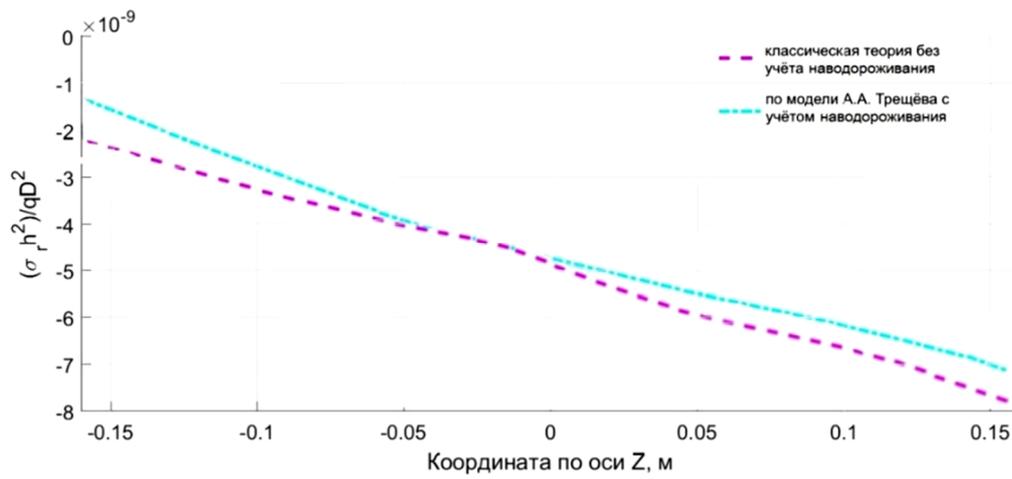


Рис. 9. Напряжения σ_θ в точке 1/2 диаметра оболочки (по толщине)

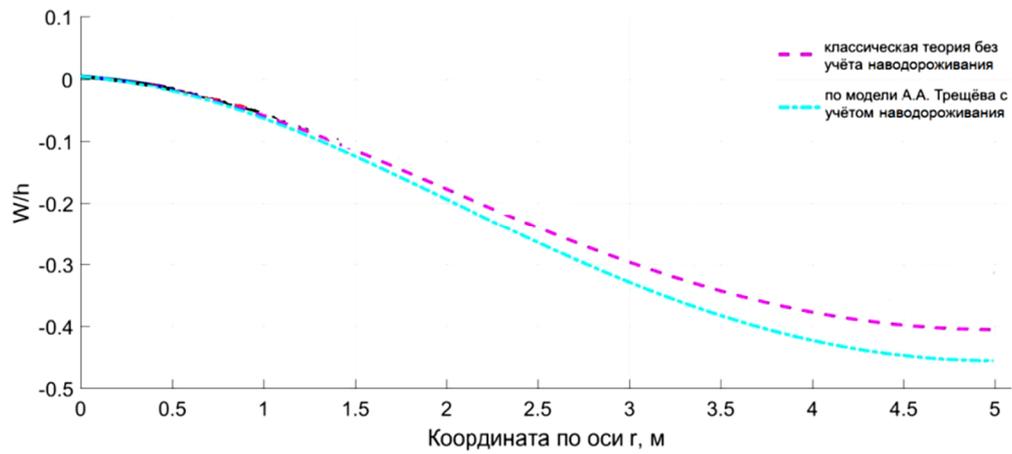


Рис. 10. Прогибы в оболочке

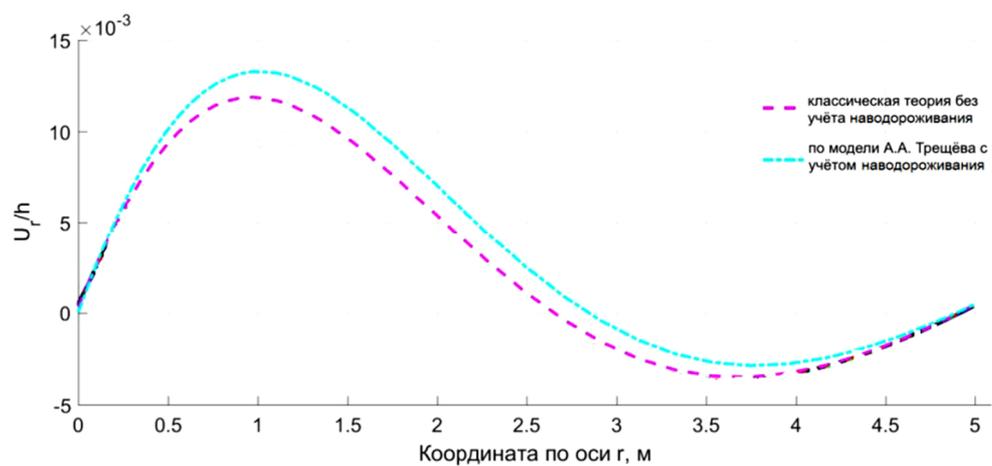


Рис. 11. Горизонтальные перемещения в оболочке

На рисунках 10-11 показано, что разница в величинах максимальных прогибов и перемещений при учёте и без учета воздействия агрессивной водородной среды значительное, что составляет 16,5 %, напряжений – до 50 %. Такая разница не допустима, так как превышает предельное значение погрешности для строительных конструкций, равное 5 % (см. рис. 8-11).

Учет зависимости деформационных и прочностных характеристик от степени насыщения водородом вносит значительные поправки в результаты определения напряжённо-деформированного состояния сферических оболочек из титановых сплавов, а поэтому необходим для получения достоверных результатов расчета [15].

Заключение. Множественные фундаментальные исследования доказывают тот факт, что воздействие водородной среды на конструкционные материалы способствует появлению в них неоднородности и разносопротивляемости, изменяющейся в течение времени. Это обуславливает потребность создания новых моделей, которые будут описывать НДС тел с учетом наведенной восприимчивости механических свойств материалов к наводороживанию в широком диапазоне изменения напряжённого состояния [16-18].

Контроль воздействия агрессивной водородной среды в работе был организован на основе нелинейных соотношений, которые учитывают наведённую чувствительность к наводороживанию в широком диапазоне изменения видов напряжённого состояния [10-11].

В данной работе произведено построение математической модели влияния наводороживания на НДС пологой сферической оболочки и приведено численное решение задачи с иллюстрацией прогибов, перемещений и напряжений.

Список литературы

1. Астафьев В.И. Накопление повреждённости и коррозионное растрескивание металлов под напряжением / В.И.Астафьев, Л.К.Ширяева. Самара: Изд-во Самарский университет, 1998. 123 с.

2. Баландин П.П. К вопросу о гипотезах прочности / П.П. Баландин // Вестник инженеров и техников. 1937. №1. С. 37-41.
3. Колачев Б.А. Механические свойства титана и его сплавов / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, Л.А. Буханова. М.: Металлургия, 1974. 544 с.
4. Маркин А.А. К обоснованию теории оболочек / А.А. Маркин // Работы по механике деформируемых сред. Тула: ТПИ. 1974. С. 121-129.
5. Овчинников И.И. Анализ экспериментальных данных по кинетике проникания сульфатосодержащих сред в железобетонные конструкции и влиянию их на механические характеристики компонентов железобетона. Часть 1. Эксперименты по изучению кинетики проникания / И.И. Овчинников, И.Г. Овчинников, Чэнь Тао, А.М. Успанов // Интернет-журнал «Науковедение». Том 8, № 1 (2016). 14 с.
6. Овчинников И.Г. О деформировании гибкой круглой пластины из материала, чувствительного к водородному воздействию / И.Г.Овчинников, Л.А.Кириллова. Саратов, 1989. 15 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 7 февраля 1990, № 698 – В90.
7. Овчинников И.Г. Модифицированная модель деформирования и разрушения материала, подвергающегося облучению / И.Г.Овчинников // Строительная механика и расчёт сооружений, 2014. №1 С. 29-35.
8. Овчинников И.Г. Анализ экспериментальных данных по влиянию водорода при нормальных температурах на механические свойства металлов и сплавов и построению модели взаимодействия конструктивных элементов с водородом. Ч.1. Проблема воздействия водорода на металлы и пути ее решения. Закономерности проникания водорода в конструктивные элементы / И.Г. Овчинников, А.Б. Рассада. Саратов: Сарат. политехн. ин-т., 1989. 28 с.
9. Петров, В.В. Теория наведенной неоднородности и ее приложения к проблеме устойчивости пластин и оболочек / В.В. Петров, В.К. Иноземцев, Н.Ф. Синева. Саратов: Сарат. госуд. технич. ун-т, 1996. 311 с.
10. Петров, В.В., Кривошеин И.В. Методы расчёта конструкций из нелинейно-деформируемого материала / В.В.Петров, И.В.Кривошеин. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. 208 с.

11. Трещев А.А. Теория деформирования и прочности материалов с изначальной или наведенной чувствительностью к виду напряженного состояния. Определяющие соотношения: монография. М.; Тула: РААСН; ТулГУ, 2016. 328 с.
12. Saifullin, E R, Larionov V M, Busarov A V, Busarov V V «The heat effect of combustion process depending on fuel composition fluctuations», Journal of Physics: Conference Series 669 (1), 2016, 15 p.
13. R Gaddam , R Pederson , M Hörnqvist , M-L Antti «Influence of hydrogen environment on fatigue crack growth in forged Ti-6Al-4V: fractographic analysis», 7th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research, 2013, 9 p.
14. Neikter, M.; Huang, A.; Wu, X. Microstructural characterization of binary microstructure pattern in selectivelaser-melted Ti-6Al-4V. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2019,104, P. 1381-1391.
15. Neikter, M.; Åkerfeldt, P.; Pederson, R.; Antti, M.-L. Microstructure characterisation of Ti-6Al-4V fromdifferent additive manufacturing processes. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017,258, 012007.
16. Antonysamy, A.; Meyer, J.; Prangnell, P. Effect of build geometry on the β -grain structure and texture inadditive manufacture of Ti6Al4V by selective electron beam melting. Mater. Charact.2013,84. P. 153-168.
17. Yadroitsev, I.; Yadroitsava, I. Evaluation of residual stress in stainless steel 316L and Ti6Al4V samplesproduced by selective laser melting. Virtual Phys. Prototyp. 2015,10. P. 67-76.
18. Szost, B.A.; Terzi, S.; Martina, F.; Boisselier, D.; Prytuliak, A.; Pirling, T.; Hofmann, M.; Jarvis, D.J. Acomparative study of additive manufacturing techniques: Residual stress and microstructural analysis of CLAD and WAAM printed Ti-6Al-4V components. Mater. Des. 2016,89. P. 559-567.
19. Maimaitiyili, T.; Woracek, R.; Neikter, M.; Boin, M.; Wimpory, R.; Pederson, R.; Strobl, M.; Drakopoulos, M.; Schäfer, N.; Bjerken, C. Residual Lattice Strain and Phase Distribution in Ti-6Al-4V Produced by ElectronBeam Melting. Materials 2019,12. 667 p.

References

1. Astafyev V.I. Accumulation of damage and corrosion cracking of metals under stress / V.I. Astafyev, L.K. Shiryayeva. Samara: Samara University Publishing house, 1998. 123 p.
2. Balandin P.P. On the question of strength hypotheses / p. p. Balandin // Bulletin of engineers and technicians, 1937, no. 1. P. 37-41.
3. Kolachev B.A. Mechanical properties of titanium and its alloys / B.A. Kolachev, V.A. Livanov, L.A. Bukhanova. M.: metallurgy, 1974. 544 p.
4. Markin A.A. to substantiate the theory of shells / A.A. Markin // Works on the mechanics of deformable media. Tula: TPI, 1974. P. 121-129.
5. Ovchinnikov I.I. Analysis of experimental data on the kinetics of penetration of sulphate-containing media in reinforced concrete structures and their influence on the mechanical characteristics of reinforced concrete components. Part 1. The experiments to study the kinetics of penetration / I.I. Ovchinnikov, I.G. Ovchinnikov, and Canto, A. M. Ospanov // Internet-journal «science of Science». Volume 8, no. 1 (2016). 14 p.
6. Ovchinnikov I.G. on deforming a flexible round plate made of a material sensitive to hydrogen exposure / I.G. Ovchinnikov, L.A. Kirillova. Saratov, 1989, 15 p. Manuscript DEP. in VINITI 7 February 1990, no. 698-B90.
7. Ovchinnikov I.G. Modified model of deformation and destruction of material exposed to irradiation / I.G. Ovchinnikov // Construction mechanics and calculation of structures, 2014, no. 1. P. 29-35.
8. Ovchinnikov I.G. Analysis of experimental data on the influence of hydrogen at normal temperatures on the mechanical properties of metals and alloys and the construction of a model of interaction of structural elements with hydrogen. Part 1. the Problem of the effect of hydrogen on metals and ways to solve it. Regularities of hydrogen penetration into structural elements / I.G. Ovchinnikov, A.B. Rassada. Saratov: Sarat. Polytech. in-t., 1989. 28 p.

9. Petrov, V.V. Theory of induced inhomogeneity and its applications to the problem of stability of plates and shells / V.V. Petrov, V.K. Inozemtsev, N.F. Sineva. Saratov: Sarat. state tech. Un-t, 1996. 311 p.
10. Petrov V.V., Krivoshein I.V. Methods for calculating structures made of non-linear deformable material / V.V. Petrov, I.V. Krivoshein. Moscow: Publishing house Of the Association of construction universities, 2009. 208 p.
11. Treschev A.A. The Theory of Deformation and durabilities for the materials with a primary and induced sensitivity to a kind of an stress condition. Determining correlations. Moscow-Tula: RAABS; TULSU, 2016. 328 p.
12. Saifullin, E.R., Larionov V.M., Busarov A.V., Busarov V.V. «The heat effect of combustion process depending on fuel composition fluctuations», Journal of Physics: Conference Series 669 (1), 2016, 15 p.
13. Gaddam R., Pederson R., Hörnqvist M., Antti M-L «Influence of hydrogen environment on fatigue crack growth in forged Ti-6Al-4V: fractographic analysis», 7th EEIGM International Conference on Advanced Materials Research, 2013, 9 p.
14. Neikter, M., Huang, A., Wu, X. Microstructural characterization of binary microstructure pattern in selectivelaser-melted Ti-6Al-4V. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2019,104. P. 1381-1391.
15. Neikter, M., Åkerfeldt, P., Pederson, R., Antti, M.-L. Microstructure characterisation of Ti-6Al-4V fromdifferent additive manufacturing processes. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017,258. P. 012007.
16. Antonysamy, A., Meyer, J., Prangnell, P. Effect of build geometry on the β -grain structure and texture inadditive manufacture of Ti6Al4V by selective electron beam melting. Mater. Charact.2013,84. P. 153-168.
17. Yadroitsev, I., Yadroitsava, I. Evaluation of residual stress in stainless steel 316L and Ti6Al4V samplesproduced by selective laser melting. Virtual Phys. Prototyp. 2015,10. P. 67-76.
18. Szost, B.A., Terzi, S., Martina, F., Boisselier, D., Prytuliak, A., Pirling, T., Hofmann, M., Jarvis, D.J. Acomparative study of additive manufacturing techniques:

Residual stress and microstructural analysis of CLAD and WAAM printed Ti–6Al–4V components. Mater. Des. 2016,89. P. 559-567.

19. Maimaitiyili, T., Woracek, R., Neikter, M.; Boin, M., Wimpory, R., Pederson, R., Strobl, M., Drakopoulos, M., Schäfer, N., Bjerken, C. Residual Lattice Strain and Phase Distribution in Ti-6Al-4V Produced by ElectronBeam Melting. Materials 2019,12. P. 667.

Кузнецова Виолетта Олеговна – аспирант Института горного дела и строительства Тульского государственного университета

УДК 544.6: 629.7

ТЕХНОЛОГИИ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В АВИАСТРОЕНИИ

В.В. Архипов, Ю.Н. Шалимов, В.И. Корольков, Е.Н. Некравцев, А.В. Руссу*

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

**Адрес для переписки: Руссу Александр Викторович, e-mail: arussu@mail.ru*

Развитие перспективных конструкций летательных аппаратов обусловлено повышением работы силовой установки. Рассмотрены возможности применения водорода для безопасного использования в полете. Предложены методы повышения эффективности прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую.

Ключевые слова: летательный аппарат, водородные технологии, хранение водорода, металлгидриды, прямое преобразование энергии

ALTERNATIVE ENERGY TECHNOLOGIES IN THE AIRCRAFT

V.V. Arkhipov, Yu.N. Shalimov, V.I. Korolkov, E.N. Nekravtsev, A.V. Russu*

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

The development of promising aircraft structures is due to the increase in the operation of the power plant. Possibilities of hydrogen application for safe use in flight are considered. Methods of increasing efficiency of direct conversion of thermal and chemical energy into electric energy are proposed.

Keywords: aircraft, hydrogen technologies, hydrogen storage, metal hydrides, direct transformation of energy

К большому сожалению вопрос о роли личности в развитии того или иного научного направления нельзя считать окончательно решенным в силу определенных обстоятельств. Достойное развитие в науке получил метод внутреннего трения при организации Воронежского политехнического института первым ректором профессором В.С. Постниковым. При ВУЗе были созданы четыре научно-исследовательских отраслевых лаборатории и даже построен исследовательский корпус ФГУП НКТБ «Феррит». Уникальное оборудование в корпусе НКТБ «Феррит» позволяло создавать сложнейшие материалы на основе монокристаллов. В настоящее время корпус КБ фактически передан в частные руки и уровень научных исследований резко упал.

В период интенсивного развития науки в ВПИ молодыми научными сотрудниками было защищено более 40 кандидатских и 15 докторских диссертаций. Но инсценированная недостойными учениками и коллегами смена ректора резко снизила не только уровень подготовки студентов, но и научных кадров ВПИ.

За время пребывания В.С. Постникова в должности ректора им фактически был адаптирован метод внутреннего трения, организовано практическое производство экспериментальных установок для институтов АН СССР. За описанный выше период в ВПИ проведено более 50 научно-исследовательских разработок с предприятиями страны. По результатам научных исследований проведено около 60 конференций из них более 30 – международных. Значение этого метода исследования структуры вещества можно обосновать его высокой информативностью и главное возможностью использования его при различных фазовых превращениях.

Гидридный способ хранения водорода в твердофазном состоянии без давления при температурном интервале в условиях эксплуатации $-70 \div +150^{\circ}\text{C}$. В зависимости от используемого материала экстракции составляет $125 \div 150^{\circ}\text{C}$. В

системе хранения предполагается наличие редуционного эффекта, исключаяющего взрывной характер течения газа. Отличительным свойством редуционной системы аккумулирования должно быть полное отсутствие механических клапанов и диафрагм. Предполагаемая система основана на принципе дросселирования газового потока через каналы (поры) с профилем сечения переменного диаметра. При этом формирование пор осуществляется методами электрохимической технологии. Принятые в настоящее время технологии используют планарную систему, то есть эффективное развитие поверхности. В предлагаемой к разработке технологии аккумулирования топлива (водорода) принята система 3D-хранения, использующая весь объем материала. Это позволит на несколько порядков увеличить удельную энергетическую емкость изделия при прежних габаритах. Следует указать, что предлагаемая технология объемного 3D-аккумулирования на несколько порядков превосходит применяемые в настоящее время планарные и слоистые (двумерные) технологии, даже в условиях использования многоярусной печати. Но главное, что представляется реальным – обеспечить надежное питание в условиях низких температур.

Принцип гидридного хранения водородного топлива должен удовлетворять следующим требованиям: иметь высокую степень развития поверхности для обеспечения доступности электролита ко всем участкам электрода при осуществлении процесса аккумулирования водорода; обеспечивать возможность формирования пористой структуры в материале с использованием технологий анодного растворения материала (металла). На рис. 1 представлены различные варианты образования идеализированной поры.

Не вдаваясь в подробности всех взаимодействий связей основных параметров технологического процесса: плотности анодного тока, температуры электролита, его концентрации, отметим только, что основным (определяющим) технологическим параметром является – плотность анодного тока. Энергетическая емкость систем хранения по водороду определяется, прежде всего, возможностью элемента (металла) взаимодействовать с определенным числом атомов водорода. Например, водород может образовывать гидриды вида Ni-H,

Cr-H, Ti-H₂ или AlH₃. Кроме того, один и тот же элемент в зависимости от особенностей кластерной структуры может иметь различную емкость по водороду: величина соотношении $\frac{N_d}{N_A}$ (d – дефекты, A – атомы) пропорциональна водородной емкости.

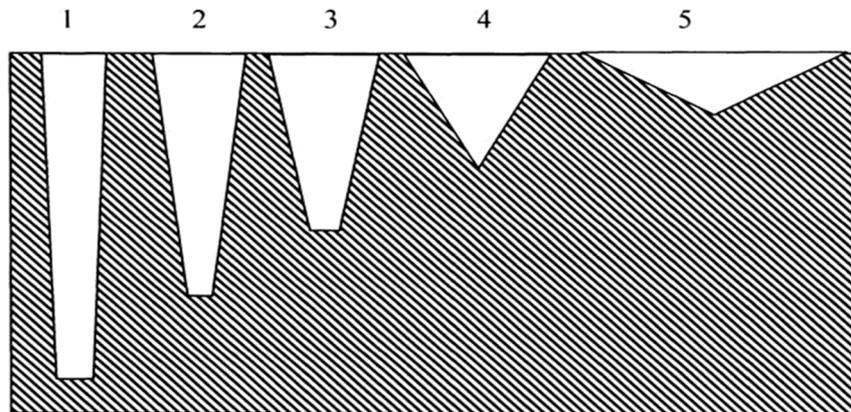
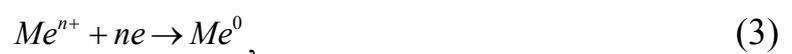


Рис. 1. Варианты образования идеализированных пор в структуре металла. Плотность тока: 1 – 1 А/дм²; 2 – 2 А/дм²; 3 – 3 А/дм²; 4 – 4 А/дм²; 5 – 5 А/дм²

Главным преимуществом электрохимической технологии формирования металлогидридов является наличие сопряженных реакций на катоде с образованием водорода



При этом время дезинтеграции образования из двух атомов водорода одной молекулы составляет 1,5 мсек. При этом на катоде одновременно восстанавливается атом металла:



в этом случае увеличивается вероятность образования металлогидрида по схеме



Определяющее значение в образовании металлогидридов имеет геометрия их структурных формул. Анализ геометрии молекул показывает, что молекулы алюмогидридов имеют объемное строение, которое напоминает структуру бензольного кольца. Такие алюмогидриды получены методом химической технологии из неводных составов электролитов. Гидриды никеля получены методом электрохимического восстановления иона H^+ и его дальнейшим взаимодействием со свободным атомом никеля. Энергетика образования топлива такого вида требует дополнительных экспериментальных исследований. Наибольшую информативность в решении этого вопроса мы возлагаем на метод внутреннего трения. Это связано с тем, что при использовании данного метода реализуется возможность определения энергетических характеристик вещества в трех основных фазовых состояниях, в том числе определение температурного «скачка» каждого фазового перехода.

Что касается выбора элемента (металла) для аккумулялирования водорода, то проведенный нами анализ свойств элементов показал, что вероятность образования гидридов для различных металлов заметно отличается.

В технологиях гидридного хранения водорода практическое применение пока нашли только редкоземельные элементы и металлы платиновой триады, запасы которых ограничены, а стоимость производства таких аккумуляторов экономически высокзатратна.

Наибольшее предпочтение необходимо уделить электрохимическим металлам и сплавам содержание водорода, в которых на 2-3 порядка превосходит содержание в металлах, полученных методом металлургии. Особое положение в семействе таких металлов занимает алюминий. Его свойства и способность к переходу в пассивное состояние сильно отличает его от других металлов. Наличие трехступенчатого перехода при ионизации его атома свидетельствует о возможности реализации тепловых эффектов. Значительное различие в величинах тепловых эффектов свидетельствует об их существенном влиянии на кинетику процессов.

Проведем краткий анализ перспективных научных разработок в области энергетики по следующим основным критериям: удельная энергетическая емкость, предельное значение рабочих температур, надежность работы и возможности резервирования, доступность используемых материалов, эксплуатационные свойства топлив, универсальность применения установок, экономика и экология. Анализ предполагаемых систем по вышеуказанным позициям позволяет сделать правильный выбор в пользу наиболее перспективных разработок. Новое решение может быть получено исходя из важности выбора условий задач. А цифровая экономика в этом случае не дает необходимого эффекта.

Указанную задачу может решить профессиональный научный коллектив с политехническим мышлением. В основу предполагаемой разработки положены экспериментальные исследования по изучению процессов наводороживания электролитических металлов и сплавов. Эти результаты являются основополагающими при разработке технологии безопасного хранения водорода. Развитие этой технологии разрешает основную проблему водородной энергетики. На рис. 2 представлены температурные зависимости $Q^{-1} = f(T)$ для электролитического хрома, полученного из стандартных и сернокислых электролитов. Позиция на рис. 2 представляет зависимость вторичного наводороживания по дефектам структуры.

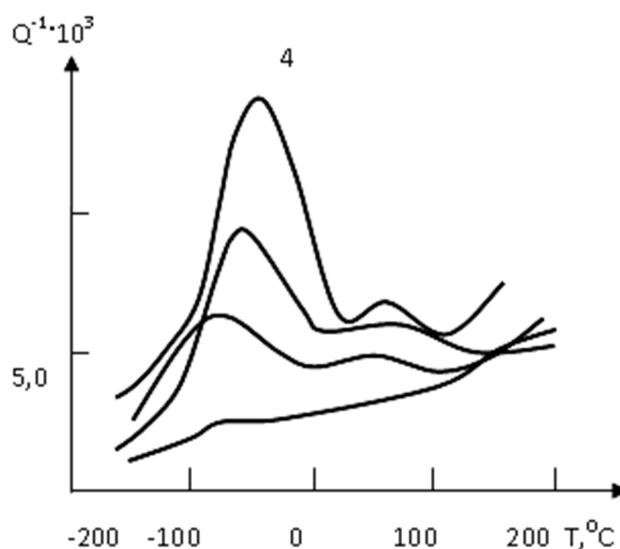


Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения $Q^{-1} = f(T)$ электролитического хрома, подвергнутого наводороживанию в H_2SO_4 при $i_k = 1 \text{ A/дм}^2$ в течение различного времени (τ): 1 – ненаводороженный образец; 2 – $\tau = 8$ минут; 3 – $\tau = 14$ минут; 4 – $\tau = 20$ минут

Высота пика внутреннего трения свидетельствует о количестве поглощенного образцом водорода, а его полуширина характеризует энергию связи металл-водород, т. е. пропорциональна энергии затрачиваемой на экстракцию водорода из металла. Кривая (поз. 3) объясняет принцип формирования гидридов по дефектам металлической структуры. Особенно важным мы считаем вопрос прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую.

Одной из задач новой технологии является поиск альтернативы топливному элементу как системе энергозатратной, работающей с низким коэффициентом преобразования (значительная часть водорода не участвует в окислительно-восстановительном процессе). Кроме того скорость диффузионных процессов при низких температурах резко падает [1].

В работе «Аналитические возможности метода внутреннего трения» приводятся результаты исследований пьезоэффекта в сегнетоэлектриках, которые могут быть использованы для получения электроимпульса с его дальнейшим преобразованием в электросигнал любой формы и амплитуды [2]. В качестве основных материалов для гидридного хранения предполагается использование алюминия, хрома и никеля.

На рис. 3 приведена номограмма содержания металлов в земной коре (индекс Кларка), пересчитанные в логарифмических показателях.



Рис. 3. Относительное содержание металлов в земной коре, индексы Кларка

Алюминий самый распространенный металл в составе земной коры. Формирование на его основе алюмогидридов электрохимическим восстановлением иона H^+ на катоде имеет два главных преимущества перед пока существующей (основной) технологией, а именно: позволяет снизить значение потенциального барьера при возбуждении и устранить зависимость скорости процесса от диффузии. Кроме того, запасы этого металла не ограничивают использование водорода в качестве рабочего тела в условиях отсутствия атмосферы.

Проблема по сути дела одна: высокие требования к чистоте алюминия. Задача сложная, но технически и технологически выполнимая.

Что же касается никеля, то, не смотря на его относительно меньшее содержание в земной коре, он также имеет определенные преимущества. Перенапряжение выделения водорода на никелевом электроде имеет минимальное значение, что дает определенное преимущество при формировании гидрида никеля. И второе свойство металлического никеля – наличие у него магнито-стрикционного эффекта. Его наличие позволяет интенсифицировать процесс формирования гидрида никеля и экстракции водорода из структуры металла. Помимо основного использования в качестве аккумуляторов водорода эти металлы применяют в качестве электродов электрохимических преобразователей (ЭХП) в системе обратной связи схемы оптимизации теплового режима работы газогенератора.

Главная проблема метода прямого преобразования тепловой энергии в электрическую в невысоком к. п. д. процесса. Стандартные подходы для решения этой задачи не могут быть использованы в силу объективных причин (повышенная радиационная опасность). Увеличить эмиссионную способность эмиттера можно, по меньшей мере, двумя способами: повышением температуры электрода или выбором нового материала электрода с меньшим значением работы выхода электрона. В рамках исследования поведения металлов с различной степенью дефектов структуры нами была зафиксирована зависимость величина тока эмиссии электронов от концентрации различного типа дефектов в единице объема образца. Результаты этого эксперимента дают право на фор-

мулировку следующей гипотезы «Работа выхода электрона у атома с дефектом структуры меньше, чем у атома с упорядоченной структурой».

По всей вероятности интегральное значение тока эмиссии, а, следовательно, электрической мощности блока эмиссии в большей мере будет зависеть от разности температур эмиттера и коллектора. В условиях северных широт низкие температуры оказывают положительное влияние, обеспечивая более эффективный теплоотвод от коллектора.

Преимуществом использования такого типа преобразователя в условиях низких температур является отсутствие элементов в системе, подвижность носителей зарядов которых зависит от температуры (носители – электроны, среда-вакуум). Для компенсации эффекта экранирования в системе предусмотрено магнитная ориентация потока электронов полем постоянной магнитной напряженности.

Выбор материала эмиттера производится по результатам эксперимента, определяющего устойчивость дефектов атомной структуры материала при воздействии рабочих температур и изменения нагрузок в пределах $0,1-1,1 P_{\max}$. Проверка устойчивости дефектов контролируется для всех режимов с использованием метода внутреннего трения.

Проблема энергообеспечения с позиций экологии и надежности наиболее успешно может быть решена с использованием водородной энергетики. Однако успешному развитию водородной энергетики мешает отсутствие промышленных технологий безопасного хранения и транспорта водорода. Решение этой проблемы послужит основой дальнейшего развития авиационных технологий.

Список литературы

1. Shalimov, Y.N., Korol'kov, V.I., Budnik, A.P. et al. Analysis of Patents for Airplane Power Units. Russ. Engin. Res. 39. P. 944-950 (2019). <https://doi.org/10.3103/S1068798X19110157>.

2. Аналитические возможности метода внутреннего трения. [Сборник статей] / [Отв. ред. акад. Ф. Н. Тавадзе и др.]; АН СССР. Ин-т металлургии. Москва: Наука, 1973. 195 с.

References

1. Shalimov, Y.N., Korol'kov, V.I., Budnik, A.P. et al. Analysis of Patents for Airplane Power Units. Russ. Engin. Res. 39. P. 944-950 (2019). [https://doi.org/ 10.3103/S1068798X19110157](https://doi.org/10.3103/S1068798X19110157).

2. Analytical capabilities of the internal friction method. Compendium of articles [Text Ed. Akad F. N. Tavadze et al.]; ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR. Institute of metallurgy. Moscow: Science, 1973. 195 p.

Архипов Валерий Владимирович – сопредседатель клуба Героев Советского Союза, Российской Федерации и полных кавалеров ордена славы г. Жуковского

Шалимов Юрий Николаевич – д-р техн. наук, профессор кафедры «Самолетостроение» Воронежского государственного технического университета

Корольков Владимир Иванович – д-р техн. наук, зав. кафедрой «Самолетостроение» Воронежского государственного технического университета

Некравцев Евгений Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры «Самолетостроение» Воронежского государственного технического университета

Руссу Александр Викторович – ассистент кафедры «Самолетостроение» Воронежского государственного технического университета

УДК 544.6: 629.7

**ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ СИСТЕМ
ЭНЕРГОПИТАНИЯ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ,
ЭКСПЛУАТИРУЮЩИХСЯ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Ю.Н. Шалимов, В.В. Архипов, О.Б. Рудаков*

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

**Адрес для переписки: Шалимов Юрий Николаевич, E-mail:shalimov_yn@mail.ru*

Перспективные конструкции летательных аппаратов в будущей авиации зависят от эффективности работы силовой установки, для которой необходимо энергоэффективное топливо. В качестве топлива рассмотрен газообразный водород, а также теоретические и прикладные предпосылки применения хранения водорода металлгидридным способом.

Ключевые слова: авиация, водородные технологии, хранение водорода, металлгидриды, внутреннее трение

BASIS OF SYSTEMS DESIGN AND MANUFACTURING POWER SUPPLY OF AIRCRAFT OPERATING UNDER EXTREME CONDITIONS

Yu.N. Shalimov, V.V. Arkhipov, O.B Rudakov*

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

**Corresponding author: Shalimov Yury Nikolaevich, E-mail:shalimov_yn@mail.ru*

Promising aircraft designs in future aviation depend on the efficiency of the power plant, which requires energy-efficient fuel. As a fuel, hydrogen gas is considered, as well as theoretical and applied prerequisites for the use of hydrogen storage by metal hydride method.

Keywords: aircraft, hydrogen technologies, hydrogen storage, metal hydrides, internal friction

Введение. В августе 1973 г. проф. Постников Валентин Семенович, ректор ВПИ, примерно в обеденное время появляется во втором корпусе ВГТУ и встречается с проф. Фаличевой Анфисой Ивановной, зав. кафедрой общей химии, и задает ей вопрос: «А прочему Вы находись в своем кабинете в воскресенье?» Анфиса Ивановна на это ответила, что время отпусков – самое удобное время для научно-исследовательской работы, поскольку нет студентов, и есть возможность заниматься написанием статей и проведением экспериментов. Валентин Семенович поинтересовался, какие работы по теме внутреннего трения осуществляются на кафедре Общей химии. Анфиса Ивановна ответила, что внутренним трением хромовых покрытий занимаются два сотрудника: старший преподаватель Шалимов Ю.Н. и аспирант Гранкин Э.А. Связавшись с указанными сотрудниками по внутренней связи, заведующая попросила их подняться в ее кабинет вместе с журналами, где фиксируются результаты экспериментов. Эти сотрудники пришли в кабинет заведующей и с удивлением отметили для себя, что встретились с самим ректором ВПИ. Валентин Семенович обратился к ним с вопросом о том, какие результаты и что именно они пытаются получить с использованием метода внутреннего трения?

Аспирант Гранкин Э.А. ответил, что исследуя свойства электролитического хрома в хромсульфатных (стандартных) электролитах, он обнаружил пик внутреннего трения и указал, что этот пик совпадает с пиком Снука. Посмотрев на кривую зависимости $Q^{-1}(T)$, Валентин Семенович сказал: «Это не пик Снука, это ваш пик. Вы его впервые получили для электролитического хрома». Такой ответ привел Гранкина Э.А. в сильное смущение и замешательство. Вместе с тем Гранкин Э.А. дал следующее объяснение результатам эксперимента: в процессе формирования хромовых покрытий на катоде одновременно протекает два сопряженных процесса. Во-первых, восстановление атомов хрома, а вторых, восстановление ионов водорода. Фактически вместе с получением хрома был получен и гидрид хрома, который обеспечивает появление пика внутренне-

го трения. Амплитуда пика тем больше, чем больше концентрация гидридов в хромовом покрытии. При этом концентрация гидридов прямо пропорциональна числу дефектов структуры. Данное явление: наводороживание хрома – негативно для структуры хрома, поскольку появляется «водородная» хрупкость, но чрезвычайно полезно для аккумуляирования водорода в структуре металла.

На вопрос, чем занимается Шалимов Ю.Н., был дан ответ, что в отличие от работ Гранкина Э.А., проводятся исследования низковалентных электролитов хромирования, разработанных проф. Фаличевой А.И. В составе таких электролитов применяются нетоксичные соединения хрома. Было обнаружено, что при электролитическом хромировании степень дефектности структуры намного больше, чем в хромсульфатных электролитах, хотя относительное количество водорода намного меньше. Отсюда следует вывод, что число дефектов в низковалентных электролитах значительно больше, чем в стандартных электролитах. Это связано с тем, что, не смотря на улучшение технологических свойств таких, уменьшение сетки трещин, снижение внутренних напряжений, получаемый материал представляет собой структуру мелкозернистого типа. Именно по этой причине резко возрастает число дефектов и пропорционально – количество сорбированного водорода. В этом нет никакого парадокса, поскольку именно метод внутреннего трения позволил аналитически и экспериментально оценить степень дефектности структуры хрома и энергию связи металл-водород в зависимости от химического состава и условий кристаллизации, то есть температуры электролита и значений кислотности.

В настоящее время ни у кого не возникнет сомнения в том, что применение водорода в авиации и космонавтике – это одна из самых больших перспектив, и не только как энергоемкого топлива, но еще и экологически самого чистого. В то же время остро строит проблема безопасности использования водорода. О чем свидетельствует история создания самолета Ту-155 – первого в мире летательного аппарата на сжиженном (криостатном) водороде. На рис. 1 – фото экипажа Ту-155.



Рис. 1. Фотография экипажа первого в мире самолета на водородном топливе – Ту-155.
Сверху-вниз: Кремлёв Юрий Михайлович, бортиженер испытатель, Севанькаев Владимир Андреевич, ведущий летчик-испытатель, Архипов Валерий Владимирович, ведущий инженер по летным испытаниям, Криулин Анатолий Александрович, бортиженер, Тавалакин Андрей Иванович, летчик-испытатель

Цель данной работы – обсудить некоторый задел в области водородных технологий и их применения в авиационной технике, имеющийся в исследованиях ученых ВГТУ и поставить задачи дальнейшего их развития на лабораторно-производственной базе ВГТУ.

Результаты и их обсуждение

Статья является продолжением обсуждения перспектив применения водородных технологий в качестве альтернативной энергетики в авиастроении [1-4].

На практике распространение получили три основных способа хранения водорода. По степени безопасности использования водорода в технологических процессах эти способы можно расположить следующим образом.

Металлогидридный твердофазный способ хранения. При металлогидридном хранении водород находится в связанном состоянии в структуре металла посредством связи типа Ме-Н. При нагреве водород экстрагируется с резким увеличением объема, поскольку осуществляется фазовый переход твердая фаза-газ. При его выходе необходимо обеспечить редуцирование газа, исключаящего взрывной характер процесса экстракции. Следует отметить, что наличие в сплаве элемента бора дает новый целый класс материалов – металлборгидриды. В данных условиях уменьшается энергия связи и становится возможным свободное течение водорода.

Второй способ хранения – балонный: компримированный водород. Современные материалы позволяют хранить водород при давлениях около 1000 техн. атм. Однако энергетическая емкость этого способа невелика. Кроме того, использование пускорегулирующей арматуры все же не исключает возможности появления чрезвычайной ситуации.

Наконец третий способ – *криостатное хранение сжиженного водорода.* И хотя первый полет лайнера ТУ-155 с водородным двигателем был совершен на сжиженном криостатном водороде, при этом меры безопасности для осуществления полета были предприняты беспрецедентные.

Стратегически более перспективен *металлогидридный способ хранения.* Но выбор материалов металлов ограничен целым рядом их свойств и признаков. Так, например, хорошо аккумулирующие водород редкоземельные элементы неприменимы для использования ввиду их высокой стоимости, малой доступности (низкий индекс Кларка) [1] и большой плотности, что снижает их применимость именно для летательных аппаратов. Металлы платиновой группы не могут быть использованы по тем же причинам.

В 70-е годы XX в. особое внимание уделено процессам хромирования. Гранкиным Э.А. было установлено, что гидриды хромсульфатных электролитов с водородом взаимодействуют с образованием устойчивой водородной связи. При этом энергия связи металл-водород составляет 0,6 эВ. Им же была установлена возможность наводороживания осадков хрома по дефектам структуры.

Параллельно на кафедре общей химии ВПИ проводились работы по использованию низковалентных серноокислых электролитов хромирования. Результаты этих исследований с использованием метода внутреннего трения представлены на рис. 2.

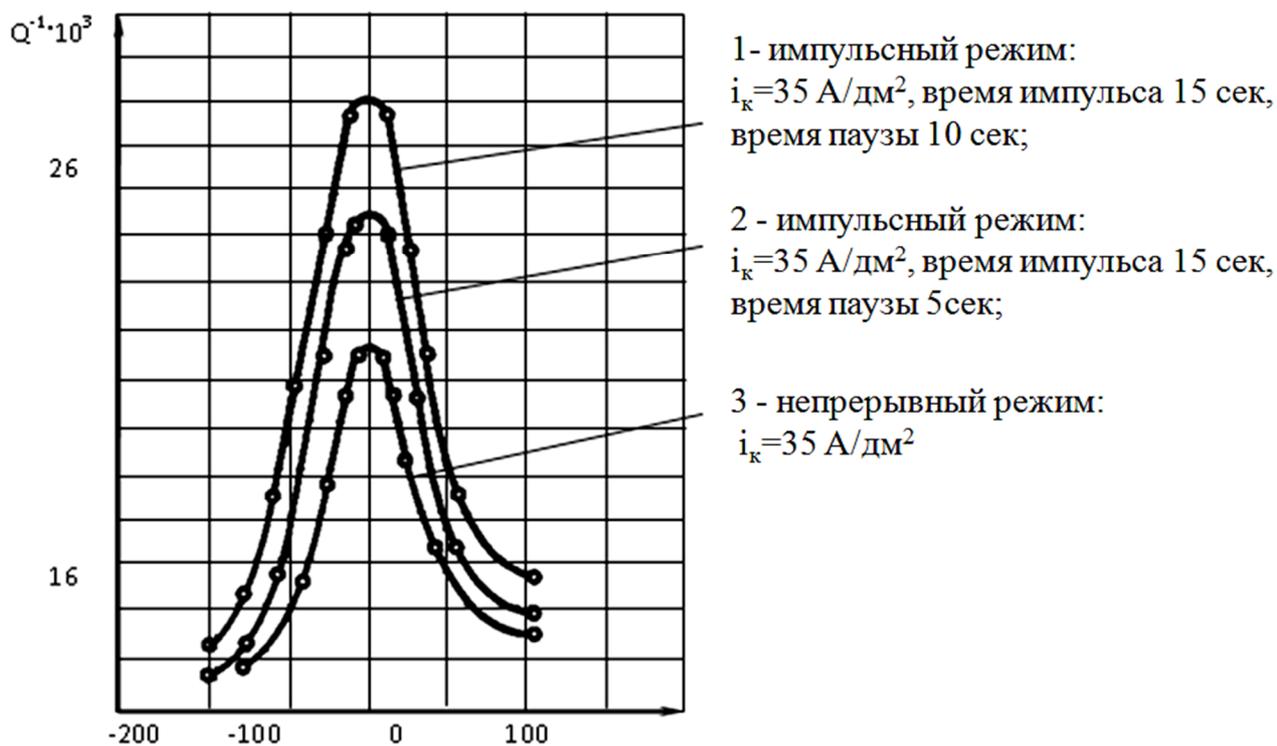


Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения электролитических хромовых серноокислых покрытий

Метод внутреннего трения обладает возможностями, позволяющими предоставить исчерпывающую информацию об изменении структуры. В высокой достоверности результатов можно убедиться, анализируя характер изменения зависимости для электролитического хрома, полученного из электролитов различного химического состава. Амплитуда пика внутреннего трения определяет объем растворенного в образце водорода.

Просматривая графики зависимостей температур приэлектродных слоев при различных видах обработки металлов можно прийти к заключению, что многое пока не раскрыто в механизмах электрохимических процессов. На рис. 3 представлены результаты электротермографических исследований процессов

катодного восстановления хрома из электролитов различного химического состава и анодного окисления алюминия в растворе хлорида натрия. Произведены измерения потенциала при различных значениях плотности тока поляризации.

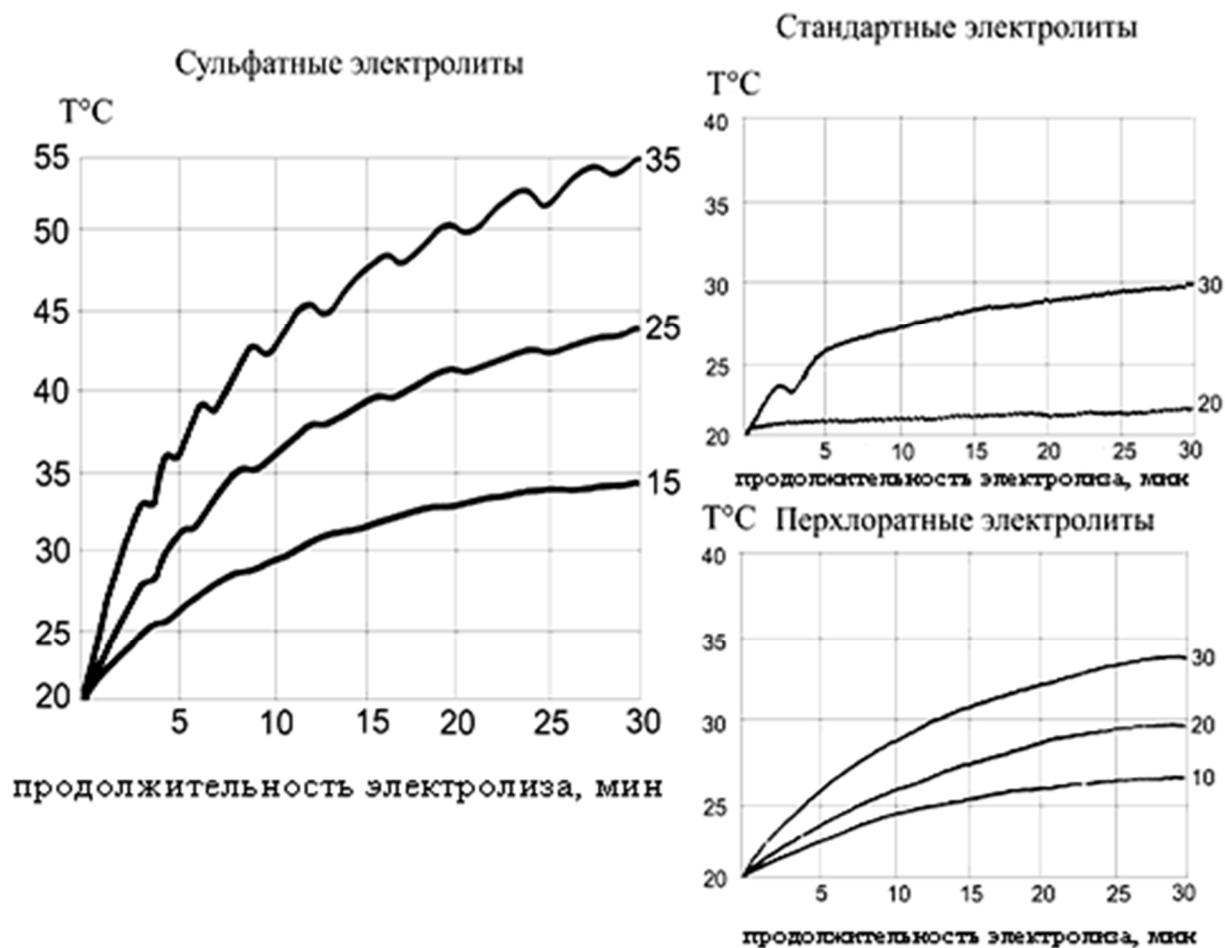


Рис. 3. Электротермограммы прикатодного слоя, полученные при электрохимическом восстановлении хрома из электролитов различного химического состава и прианодного слоя при окислении Al в растворе NaCl [1]

При проведении сравнения экспериментов между катодным и анодным зависимостями, возникает вопрос, а все ли верно было выполнено в технологии конструирования и изготовления датчиков и систем измерения? На первый взгляд значение температур в приэлектродных слоях дают основания полагать, что они могут оказывать заметное влияние на кинетику электродных процессов. Но это ошибочное представление и результаты другого эксперимента подтверждает именно наше предположение о том, что пока в арсенале лаборатор-

ного эксперимента нет методик определения температуры в зоне электрохимической реакции. А это зона двойного электрического слоя составляет всего несколько ангстрем, поэтому интервал значений истинной температуры локализован в очень малой области пространства (большой градиент температуры). Следует учесть, что в эксперименте было зафиксировано выделение кислорода на алюминиевом электроде (рис. 4), что возможно лишь при протекании процесса окисления воды по схеме



Рис. 4. Электролиз водного раствора NaCl (15 %).
Анод алюминиевая фольга, катод нержавеющая сталь X18H9T

Основополагающие работы по температурным эффектам в электролитах были начаты профессором Харьковского университета Бекетовым Н.Н., который предположил, что тепловые эффекты на электродах связаны с изменением природы вещества, то есть, вызваны протеканием окислительно-восстановительных реакций на электродах. К этому можно добавить, что следом идут химические процессы: гидратация и дегидратации ионов и молекул.

Одним из наиболее информативных методов изучения структуры вещества является метод внутреннего трения. Значения, полученные данным методом, позволяет не только обосновать энергетику электродных процессов, но и

обеспечить доказательную базу для раскрытия механизмов формирования металлических и иных структур. И, что особенно важно, получить информацию при наличии фазовых переходов.

Итак, необходимо измерять температуру и потенциал в зоне реакции, а это пока принципиально невозможно. Просматривая первичные данные по процессам хромирования, Шалимов Ю.Н. обнаружил интересные результаты гальваностатических исследований процессов получения хромовых покрытий в присутствии различных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Причем для одного из веществ: моноэтаноламина (МЭА) – осциллограмма имела четко выполненный характер циклического изменения потенциала от плотности тока поляризации.

Возможности нестационарного импульсного электролиза позволяют изучить особенности кинетики процессов. Импульсные методы обеспечивают влияние на выход по току и регулирование рассеивающей способности электролитов. При импульсном токе появляются дополнительные возможности управления плотностью тока в импульсе, длительностью импульса и его скважностью.

Однако в российской научной литературе отсутствуют обобщения в виде монографии, посвященные нестационарному импульсному электролизу. Как правило, необходимые ответы приходится отфильтровывать из множества периодических изданий. А выбор параметров импульсного тока определяется для каждой электрохимической реакции индивидуально с использованием эксперимента.

Нами была предпринята попытка разработки векторно-аналитического метода расчета траектории миграции отдельных ионов и молекул, который позволил рассчитать и обосновать концентрационное распределение компонентов по поверхности электрода. Установлено, что на результат такого распределения сильное влияние оказывают тепловые эффекты, реализуемые в электрохимических системах.

Заключение. Для решения вопросов, связанных с внедрением перспективных технологий водородной энергетики необходимо уже в ближайшее время подготовить к пуску установки внутреннего трения с компоновкой вариантов исследования для снятия температурных зависимостей в интервале от -195 до +950 °С. Во-вторых, важно определить значения модуля сдвига при использовании инфранизких частот для исследования образцов хромовых покрытий в режиме их формирования из водного раствора электролитов различного состава (сернокислые, хромовокислые). В-третьих, следует провести экспериментальные работы по поиску и разработке технологических правил формирования алюмогидридов электрохимическими методами с использованием электрохимических свойств компонентов, входящих в состав электролитов.

Для решения поставленных задач считаем целесообразным в рамках Воронежского опорного технического университета организовать научно-исследовательскую лабораторию «ИГЛА» с соответствующим штатным персоналом и лабораторно-производственной базой. Приоритетными направлениями этой лаборатории являются исследовательские работы для предприятий Авиапрома и Роскосмоса, а также хозяйственная деятельность для производственных предприятий региона [2].

Список литературы

1. Шалимов Ю.Н. Исследование эффектов тепловыделения в электрохимических системах и их использование в технологиях производства энергоемких источников для летательных аппаратов// Шалимов Ю.Н., Парфенюк В.И., Корольков и др. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 1. С. 46-53.

2. Шалимов Ю.Н. Повышение устойчивости работы энергосистемы в условиях чрезвычайных ситуаций// Шалимов Ю.Н., Журавлева И.В., Евсеев Е.П., Руссу А.В. Энергия - XXI век. 2019. № 3 (107). С. 34-40.

3. Архипов В.В., Шалимов Ю.Н., Корольков В.И. и др. Технологии альтернативной энергетики в авиастроении // Химия, физика и механика материалов, 2020, №2. С.171-180.

4. Шалимов Ю.Н., Рудаков О.Б., Архипов В.В. и др. Водородные технологии: основные проблемы и перспективы их развития // Мат. Междунар. научно-практической конф. «Альтернативная и интеллектуальная энергетика» [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые, граф. данные (3 Мб). Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2018. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). С. 43-44

References

1. Shalimov Yu.N. Investigation of effects of heat release in electrochemical systems and their use in technologies for production of energy-intensive sources for aircraft// Shalimov Yu.N., Parfenyuk V.I., Korolkov V.I. et al. // Russian journal of chemistry and chemical technology. 2019. V. 62. № 1. P. 46-53. DOI:10.6060/ivkkt.20196201.5798.

2. Shalimov Yu.N. Improving the stability of the power system in emergency situations // Shalimov Yu.N., Zhuravleva I.V., Evseev E.P., et al. Energy - XXI century. 2019. № 3 (107). P. 34-40.

3. Arhipov V.V., Shalimov Ju.N., Korol'kov V.I. i dr. Tehnologii al'ter-nativnoj jenergetiki v aviastroenii // Himija, fizika i mehanika materialov, 2020, №2. P. 171-180.

4. Shalimov Ju.N., Rudakov O.B., Arhipov V.V. i dr. Vodorodnye tehnologii: osnovnye problemy i perspektivy ih razvitija // Mat. Mezhdunar. nauchno-prakticheskoy konf. «Al'ternativnaja i intellektual'naja jenergetika» [Elektronnyj resurs]. – Jelektron. tekstovye, graf. dannye (3 Mb). Voronezh: FGBOU VO «Voronezhskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet», 2018. 1 elektron. opt. disk (CD-ROM), P. 43-44.

Шалимов Юрий Николаевич – д-р техн. наук, профессор кафедры «Самолетостроение» Воронежского государственного технического университета

Архипов Валерий Владимирович – сопредседатель клуба Героев Советского Союза, Российской Федерации и полных кавалеров ордена славы г. Жуковского

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, зав. кафедрой «Химия, химическая технология материалов» Воронежского государственного технического университета

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 2 (25), 2020

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 10.07.2020.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 22,1. Уч.-изд. л. 16,6.
Тираж 500 экз. Заказ № 99
Цена свободная*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394026 Воронеж, Московский проспект, 14

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