

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

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ХИМИЯ И ФИЗИКА МАТЕРИАЛОВ
- ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ
- МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ
- ТЕХНОСФЕРНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
- ПРИКЛАДНАЯ МЕХАНИКА
- ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ
- ОБРАЗОВАНИЕ И ИННОВАЦИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ И ТЕХНИКЕ

№ 2 (15), 2017 г.

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит 4 раза в год

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

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

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

Редакционная коллегия:

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

В издании публикуются результаты научных исследований и производственного опыта со-трудников ВГТУ и других образовательных, научных, научно-производственных организаций по про-блемам 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 сту-дентам архитектурно-строительных и технических учебных заведений.

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

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

УДК 543.4:691

**ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ МИНЕРАЛЬНЫХ
ДОБАВОК В ЦЕМЕНТ**

О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, С.М. Усачев, А.М. Хорохордин*

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

**Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, E-mail: rob57@mail.ru*

Изучены цветометрические характеристики в цветовой модели *RGB* портландцемента (марка ЦЕМ I 42,5Н), мела, извести, отхода гальванического производства, применяемых в качестве минеральных добавок в цементы, а также смесей портландцемента с этими минеральными добавками. Содержание добавок в смесях варьировали в диапазоне 5-30%. Для анализа параметров цветности применяли планшетный сканер, пластиковые микропланшеты с прозрачным дном, пакет программ для обработки электронных изображений *Adobe Photoshop CS*. Показано, что цифровая цветометрия пригодна для контроля содержания в цементе добавок, заметно отличающихся по параметрам цветности, таких как мел, известь и активная минеральная добавка из отхода гальванических производств. Цветометрическая методика контроля цветности цементной продукции отличается простотой приемов подготовки пробы, низкой стоимостью единичного анализа, экспрессностью. Она может быть рекомендована для включения в комплект методик контроля в системе защиты строительных материалов от фальсификаций и контрафакта.

Ключевые слова: цифровая цветометрия, цветовая модель *RGB*, цемент, минеральные добавки, контроль качества, идентификация

**DIGITAL COLORIMETRIC CONTROL OF MINERAL
ADDITIVES IN CEMENT**

O.B. Rudakov*, E.A. Khorokhordina, S.M. Usachev, A.M. Khorokhordin

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

**Corresponding author: Oleg B. Rudakov, E-mail: robi57@mail.ru*

The characteristics of digital colorimetry in the *RGB* color model were studied for Portland cement (grade CEM I 42,5 N), chalk, lime and waste galvanic production, which were used as mineral additives in cements and the blends of Portland cement with these mineral additives. The content of additives in the mixtures was varied in the range of 5-30%. The flatbed scanner, plastic microplates with transparent bottom and software (Adobe Photoshop CS) for processing electronic images were used to evaluate the color settings. It is shown that digital colorimetry suitable for monitoring additives in cement, which clearly different in color settings, such as chalk, lime and active mineral additive from waste galvanic production. This colorimetric method for assessment of color of cement products is simple, expressive and cheap. It can be recommended for inclusion in the Toolkit for quality control of building materials.

Keywords: digital colorimetry, the *RGB* color model, cement, mineral additives, quality control, identification

Введение. Цифровая цветометрия (ЦЦМ) уже нашла свое применение в контроле качества строительных материалов. Так, для целей эстетического восприятия зданий и помещений не только в России, но и за рубежом активно используют цементирующие смеси с пигментами. Одной из задач в исследованиях таких смесей – установить, какова стабильность цвета поверхностей конструкций. Например, в работах А. Лопез с соавторами был изучен уровень стабильности цвета строительных материалов, полученных смешиванием белого и серого цемента с различными пигментами [1-3]. Для этого использовали цвето-

вую модель *CIELAB*. В этой же модели Г. Тайхман предлагает с помощью цветометрии контролировать цветность камней для мощения и черепиц [4]. В контроле цветности твердых матриц с применением ЦЦМ успешно применяют также цветовую модель *RGB* [5-9].

Другой актуальной задачей является оперативный входной контроль цемента, поступающего на строительное производство. Проблема идентификации фирменной продукции, контрафакта и фальсификации в строительной отрасли весьма остра [10,11]. По данным экспертов и СМИ как минимум 7 % мирового производства строительных материалов – производство и реализация контрафакта с зачастую пониженными технико-эксплуатационными характеристиками. Не так давно Е. Сизэра, замглавы Минстроя РФ, сообщила, что до 50 % и более цемента, поступающего на стройки РФ, является фальсификатом (<http://ancb.ru/news/read/2294>). К качественному цементу при упаковке подмешивают 20-30 % инертных неорганических наполнителей (шлак, зола, известь или мел). При этом фальсифицируются известные и популярные торговые марки. Оперативно распознать подделку трудно даже в хорошо оснащенной аналитической лаборатории. Фальсификации подвергаются не только материалы, но и вся сопроводительная документация (сертификаты качества, безопасности, товарный знак и т. д.). Российское экспертное сообщество разрабатывает различные средства и методы противодействия фальсификациям и контрафакту. На стадии завершения обсуждения экспертами находится проект национального стандарта ГОСТ Р «Система защиты от фальсификаций и контрафакта. Продукция высокотехнологичных отраслей промышленности. Промышленные данные. Уникальная идентификация и прослеживаемость продукции». Документ разрабатывается федеральным государственным унитарным предприятием «НИИ стандартизации и унификации» [11]. В этом плане, по-нашему мнению, полезным является включение в нормативную документацию цветометрических характеристик продукции.

Для проверки рабочей гипотезы, что при наличии данных о цветовых характеристиках фирменной продукции с помощью ЦЦМ можно выявлять, по крайней мере, грубые подделки цемента и была выполнена данная работа. Ее

целью явилось изучение возможности количественно контролировать изменения цветовых характеристик цементов, включающих различные добавки, с применением ЦЦМ в цветовой модели *RGB*.

В модели *RGB* математическое описание цвета базируется на представлении о том, что любой цвет можно представить в виде суммы определенных количеств 3 линейно независимых цветов: красного (*R*), зеленого (*G*) и синего (*B*), т.е. 3 монохроматических излучений с длинами волн 700, 546.1 и 435.8 нм соответственно [9]. Эта модель является самой распространенной, она хорошо соотносится с человеческим зрением (сетчатка глаза имеет красно-, зелено- и синечувствительные волокна). Каждая цветовая составляющая имеет 256 градаций яркости. При смешивании 3 базовых цветов в различных пропорциях, можно получить более 16 млн. цветовых оттенков. Система *RGB* является аддитивной, цвета представляются сложением основных 3 цветов с чёрным цветом (0,0,0). Интенсивность базисного белого цвета оценивается как $F_W=(255,255,255)$, для красного цвета $F_R=(255,0,0)$, зелёного – $F_G=(0,255,0)$, синего – $F_B=(0,0,255)$ и жёлтого – $F_Y=(255,255,0)$.

Цветовой охват *CIELAB* более широк, чем в других известных цветовых шкалах, однако он включает в себя все цвета, передаваемые через *RGB*, и при конвертации из *RGB* в *CIELAB* все цвета сохраняются. Координаты цвета в системе *CIELAB* являются производными от координат другой системы – *XYZ*, которая в свою очередь получена расчетным путем из системы *RGB*. Поэтому для апробации выбрана цветовая модель *RGB*, доступная практически на любом программном обеспечении, используемом при компьютерной обработке электронных изображений.

Экспериментальная часть

В работе использовали портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н, ГОСТ 31108-2003 (производитель Воронежский филиал АО «Евроцемент групп»), в котором отсутствуют минеральные добавки, мел марки МТД-2, ТУ 5743-020-05346453-

2008 (завод изготовитель ОАО «Шебекинский меловой завод»), известь пушонку (строительную), ГОСТ 9179-77 (ООО «Придонхимстрой» Россия, Воронежская область, г. Россошь), отход гальванического производства (добавка активная минеральная для цементов) ОАО «ЭПРОМ», ГОСТ Р 56196-2014.

Содержание добавок в цементе варьировали с шагом 5% от 0 до 30%, определяли также цветность 100 %-й добавки. Смеси помещали в 24 лунки микропланшета UniCell с прозрачным дном. При подготовке смесей взвешенные аликвоты гомогенизировали в фарфоровой ступке. Для определения цветности порошкообразных смесей «портландцемент – добавка» регистрировали электронное изображение на планшетном сканере марки HP LaserJet M1132 MFP.

Полученные электронные изображения – файлы в формате JPG обрабатывали с помощью программы *Adobe Photoshop CS*. Условия сканирования: цветовой режим True Color (16.5 млн. цветовых оттенков), оптическое разрешение 300 dpi. Курсором выделяли квадратные участки изображения материала в лунке, программа автоматически проводила расчет средних значений яркости компонент цветности в системе *RGB*. Каждый параметр цветности регистрировали в 6 образцах в 3 повторностях (n=18).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены усредненные данные для образцов цемента, мела, извести, шлака и отхода гальванического производства (ОГП). На рис. 1-4 приведены результаты измерений изменения интенсивности компонент цветности F_R , F_G и F_B в зависимости от содержания цемента в смеси от 70 до 100%.

Как видно из графиков (рис.1-3) и данных табл.2, для количественной оценки состава смесей цемента с мелом, или известью для линейной градуировки $F_i = a + bC$ пригодны интенсивности практически всех трех компонент цветности – F_R , F_G и F_B . (см. уравнения в табл. 2, для которых степень аппроксимации $R^2 > 0.95$), однако наиболее высокую степень аппроксимации наблюдали для интенсивности красной компоненты F_R [уравнения (1) и (4)]. Для кон-

троля добавки ОГП в цемент более всего подходит интенсивность зеленой компоненты F_G [уравнение (8)].

Отбор пробы, сканирование, компьютерная обработка результатов анализа и подготовка отчета занимает не более 15 мин. В табл. 3 приведены результаты проверки правильности цветометрического определения содержания цемента в смеси с добавками методом «введено-найдено».

Таблица 1

Усредненная интенсивность F_{cp} компонент цветности образцов в цветовой модели RGB

| Образец | R | G | B | Цвет |
|---------|-------------|-------------|-------------|---|
| Цемент | 140 ± 2 | 137 ± 2 | 125 ± 2 |  |
| Мел | 235 ± 5 | 232 ± 5 | 227 ± 5 |  |
| Известь | 211 ± 5 | 196 ± 5 | 171 ± 5 |  |
| ОГП | 123 ± 2 | 91 ± 3 | 71 ± 3 |  |

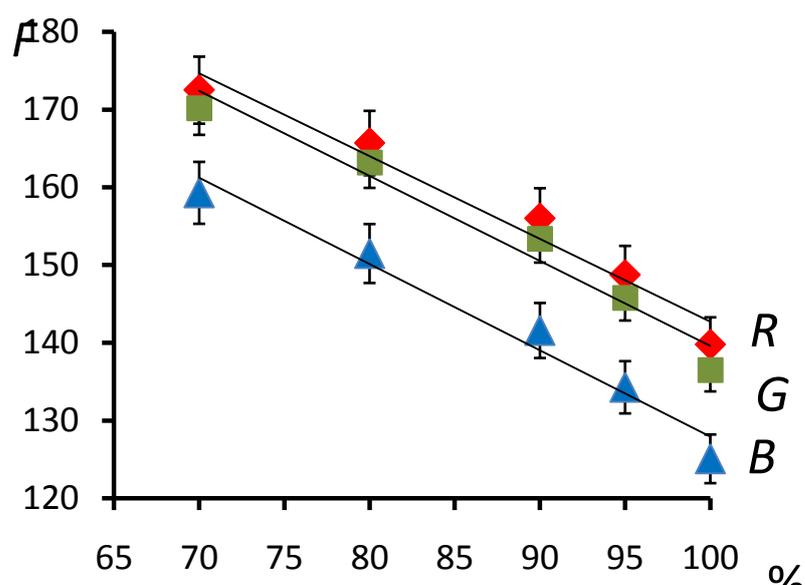


Рис. 1. Зависимость интенсивности компонент цветности в цветовой модели RGB от содержания портландцемента (%) в смеси «портландцемент – мел»

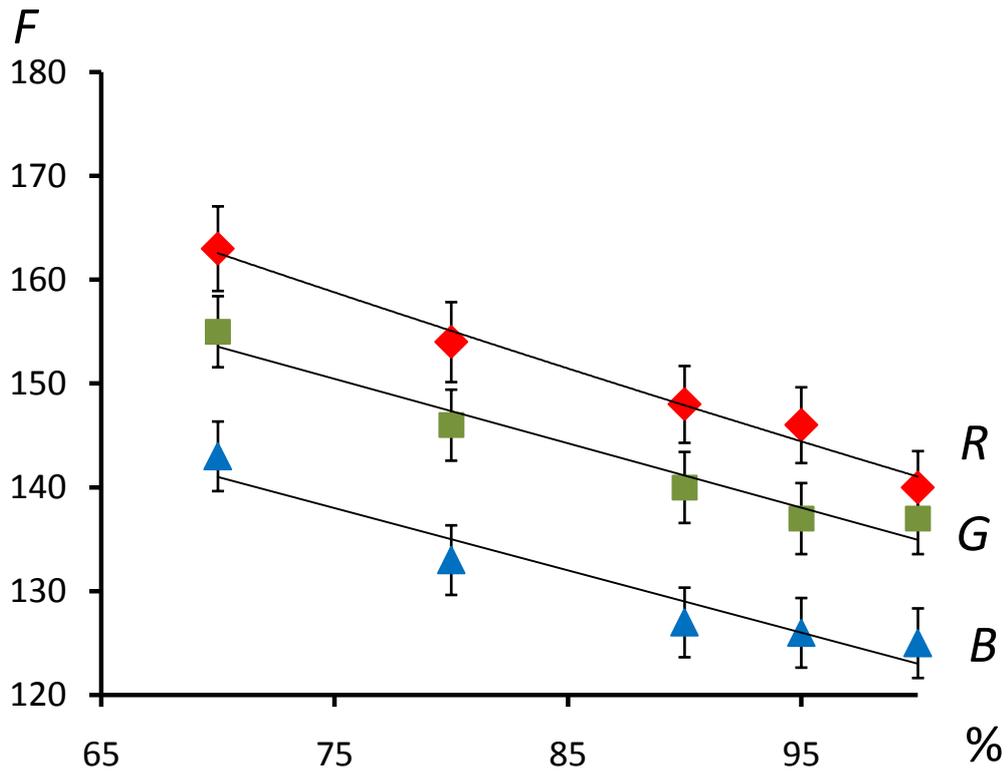


Рис. 2. Зависимость интенсивности компонент цветности в цветовой модели *RGB* от содержания портландцемента (%) в смеси «портландцемент – известь»

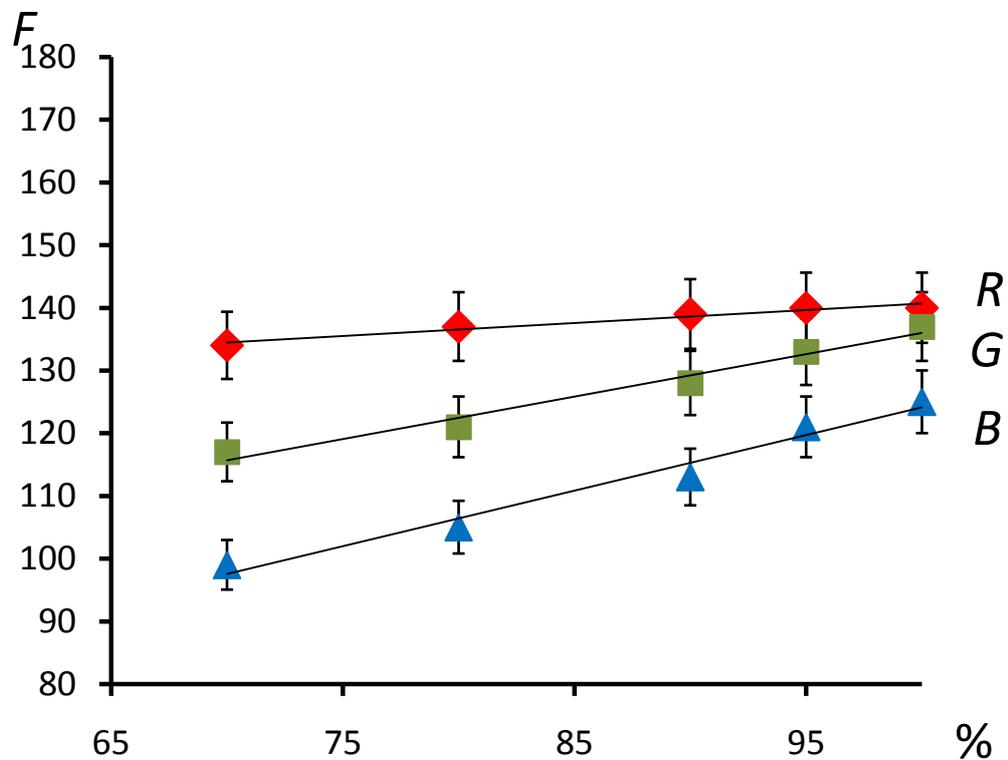


Рис. 3. Зависимость интенсивности компонент цветности в цветовой модели *RGB* от содержания портландцемента (%) в смеси «портландцемент – ОГП»

Таблица 2

Градуировочные уравнения для определения содержания цемента (%) в смеси с добавками

| Добавка | Градуировочное уравнение $F_i=a+bC$ | Степень аппроксимации, R^2 |
|---------|--|------------------------------|
| Мел | $F_R=(249\pm 10)-(1.06\pm 0.12)\times C$ (1) | 0.965 |
| | $F_G=(249\pm 11)-(1.09\pm 0.12)\times C$ (2) | 0.963 |
| | $F_B=(239\pm 11)-(1.11\pm 0.11)\times C$ (3) | 0.962 |
| Известь | $F_R=(213\pm 5)-(0.72\pm 0.05)\times C$ (4) | 0.984 |
| | $F_G=(197\pm 7)-(0.62\pm 0.08)\times C$ (5) | 0.955 |
| | $F_B=(183\pm 8)-(0.60\pm 0.10)\times C$ (6) | 0.929 |
| ОГП | $F_R=(120\pm 2)+(0.21\pm 0.03)\times C$ (7) | 0.955 |
| | $F_G=(68\pm 5)+(0.68\pm 0.06)\times C$ (8) | 0.976 |
| | $F_B=(36\pm 7)+(0.89\pm 0.08)\times C$ (9) | 0.975 |

Таблица 3

Результаты проверки правильности определения содержания цемента в смеси с добавками методом «введено-найдено» (n=5, P=0.95)

| Добавка | Содержание цемента, % | Найдено, % | W, % |
|---------|-----------------------|------------|------|
| Мел | 92.5 | 95.0±2.8 | 6.0 |
| Известь | 85.5 | 86.3±1.7 | 3.9 |
| ОГП | 77.5 | 76.2±1.5 | 3.9 |

Заключение. Таким образом, для идентификации фирменного цемента по цветовым характеристикам и для контроля содержания в цементе добавок, заметно отличающихся от него по параметрам цветности, в комплексе с другими методами контроля, в системе защиты от фальсификаций и контрафакта может полезной цифровая цветометрия, для реализации которой пригодны типовые планшетные сканеры, пластиковые микропланшеты с плоским дном, типовое программное обеспечение по обработке электронных изображений в наиболее распространенной цветовой модели *RGB*. Методика контроля цветности цементной продукции отличается простотой приемов подготовки пробы, низкой стоимостью единичного анализа, экспрессностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-43-360174 р_а.

Список литературы

1. López A., Guzman G.A., Di Sarli A.R. *Color stability in mortars and concretes. Part 1: Study on architectural mortars* // Construction and building materials. 2016. V. 120. P. 617 – 622.
2. López A., Guzman G.A., Di Sarli A.R. *Color stability in mortars and concretes. Part 2: Study on architectural mortars* // Construction and building materials. 2016. V. 123. P. 248 – 253.
3. Composites Advantages of mortar-based design for coloured self-compacting concrete / A. López [et al.] // Cement & Concrete. 2009. V. 31. P. 754 – 761.
4. Цветометрия в бетонной промышленности? [Электронный ресурс] / Г. Тайхманн: <http://budewell.com.ua/materials/pdf/cvetometriya-beton.pdf> (дата обращения 21.04.2017).
5. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий. Определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2011. Т. 52, № 1. С. 36 – 42.
6. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: КРАСАНД, 2010. 264 с.
7. Цифровой цветометрический контроль качества строительных материалов / О.Б. Рудаков [и др.] // Научный Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии. 2013. №7. С.104 – 120.
8. Химченко С.В., Экспериандова Л.П. Цветометрия в инструментальном и визуальном тест-анализе. Saarbrücken: LAP Lambert, 2014. 220 с.
9. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. СПб.: Лань, 2015. 361 с.
10. Хроматография в контроле качества и безопасности строительных материалов / О.Б. Рудаков [и др.] // Аналитика и контроль. 2016. №4. С. 254 – 265.

11. Будзуляк Б.В., Апостолов А.А., Селезнев Н.Ф. Методы снижения рисков фальсификации и контрафакции в строительстве // Вестник МГСУ. 2016. №10. С. 5 – 13.

References

1. Lopez A., Guzman G.A., Di Sarli A.R. *Color stability in mortars and concretes. Part 1: Study on architectural mortars // Construction and building materials*, 2016, vol. 120, pp. 617 – 622. doi: 10.1016/j.conbuildmat. 2016.05.133.

2. Lopez A., Guzman G.A., Di Sarli A.R. *Color stability in mortars and concretes. Part 2: Study on architectural mortars // Construction and building materials*, 2016, vol. 123, no.10, pp. 248 – 253. doi:10.1016 / j.conbuildmat. 2016.06.147.

3. Lópeza A., Tobes J.M., Giaccioc G., Zerbino R. Composites Advantages of mortar-based design for coloured self-compacting concrete // *Cement & Concrete*, 2009, vol. 31, pp. 754 – 761. Doi:10.1016/J.cemconcomp.2009.07.005.

4 Teichmann G. Colorimetry in the concrete industry. [electronic resource]: <http://budewell.com.ua/materials/pdf/cvetometriya-beton.pdf> (in Russian).

5. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov Y.A. Analytical possibilities of digital colorimetric technologies. Determination of nitrite ions using polyurethane foam// *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Himiya* [Bulletin of Moscow University. Series 2: Chemistry], 2011, vol. 52, no. 1, pp. 36 – 42 (in Russian).

6. Dmitrienko S.G., Apyari V.V. The polyurethane foam. Sorption properties and application in chemical analysis Moscow, KRASAND, 2010. 264 p. (in Russian).

7. Rudakov O.B., Khorokhordina E.A., Groshev E.N., Tran Hai Dang, Selivanova E. B. Digital colorimetric control quality of construction materials//*Nauchnyj vestnik VGASU. Seriya: Fiziko-himicheskie problemy i vysokie tekhnologii stroitel'nogo materialovedeniya* [Scientific Bulletin VGASU. Series: Physical and chemical problems of building materials and high technology], 2013, no. 7, pp. 104 – 120 (in Russian).

8. Himchenko, S.V., Experiencewe L.P. Colorimetry in tool and visual test analysis. Saarbrücken: LAP Lambert, 2014. 220 p. (in Russian).

9. Rudakova L.B., Rudakov O.B. Information technology in the analytical control of biologically active substances. SPb., Lan, 2015. 361 p. (in Russian).

10. Rudakov O.B, Khorokhordina E.A, Groshev E.N., Khorokhordin A.M. Chromatography in the control of the quality and safety of building materials. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2016, no. 4, pp. 254 – 265. doi: 10.15826/analitika.2016.20.4.008 (in Russian).

11. Budzulyak, B.V., Apostolov A.A., Seleznev, N.F. Methods to reduce risks of falsification and counterfeiting in the construction. *Vestnik MGSU* [Bulletin MGSU], 2016, no. 10, pp. 5 –13. doi: 10.22227/1997-0935.2016.10 (in Russian).

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

Усачев Сергей Михайлович – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций ВГТУ

Хорохордина Елена Алексеевна – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов ВГТУ

Хорохордин Алексей Митрофанович – начальник Центра коллективного пользования им. проф. Борисова Ю.М. ВГТУ

УДК 666.972.16

**КЛАССИФИКАЦИОННЫЕ ГРУППЫ И ФАКТОРЫ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ
ДОБАВОК ДЛЯ БЕТОНА**

В.Т. Перцев¹, А.А. Леденев², Я.З. Халилбеков¹, А.А. Пирбайматов¹

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

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

²Адрес для переписки: Леденев Андрей Александрович, E-mail: ledenoff@mail.ru

В статье представлены результаты исследований по определению классификационных групп и факторов, влияющих на эффективность минеральных компонентов органоминеральных добавок для бетона. В ходе экспериментальных исследований установлено влияние вида минеральных компонентов различной природы и механизма действия на свойства цементного теста и цементного камня. Показано, что различие в эффективности действия минеральных компонентов органоминеральных добавок обусловлено факторами, вносящими определенный вклад на различных этапах структурообразования цементного камня. Предполагается, что представленный анализ классификационных групп применяемых минеральных компонентов позволит выявить факторы, определяющие роль и механизм влияния на процессы структурообразования цементных систем; определить возможность регулирования микроструктуры цементного камня с учетом топологического распределения минеральных компонентов; оценить возможность эффективного применения минеральных компонентов совместно с химическими добавками в составе комплексных органоминеральных добавок для регулирования свойств бетонных смесей и бетонов

Ключевые слова: минеральные компоненты, органоминеральные добавки для бетона, цементный камень

CLASSIFICATION GROUPS AND THE FACTORS DEFINING EFFICIENCY OF ORGANIC-MINERAL ADDITIVES FOR CONCRETE

V.T. Pertsev¹, A.A. Ledenev², Y.Z. Halilbekov¹, A.A. Pirbajmatov¹

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

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

²*Corresponding author: Andrey A. Ledenev, E-mail: ledenoff@mail.ru*

In article results of researches by definition of classification groups and the factors influencing efficiency of mineral components of organic-mineral additives for concrete are presented. During experimental researches influence of a kind of mineral components of the various nature and the action mechanism on properties of the cement test and a cement stone is established. It is shown, that distinction in efficiency of action of mineral components of organic-mineral additives is caused by the factors bringing defined contribution at various stages of structurization of a cement stone. It is supposed, that the presented analysis of classification groups of applied mineral components will allow to reveal the factors defining a role and the mechanism of influence on processes of structurization of cement systems; to define possibility of regulation of a microstructure of a cement stone taking into account topological distribution of mineral components; to estimate possibility of effective application of mineral components together with chemical additives as a part of complex organic-mineral additives for regulation of properties of concrete mixes and concrete.

Keywords: *mineral components, organic-mineral additives for concrete, cement stone*

Введение. Одним из направлений получения высококачественных бетонов является применение комплексных полифункциональных органоминеральных добавок (ОМД), включающих химические и минеральные компоненты [1 – 3]. Для управления свойствами бетонных смесей и бетонов, модифицированных ОМД необходимо детальное исследование влияния свойств минеральных и химических компонентов, а также механизма их совместного действия.

Теоретическая часть

При оценке эффективности тонкодисперсных минеральных компонентов ОМД в основном учитывается «химический» фактор, связанный с химико-минералогическим составом, а также «физический» фактор, связанный с уплотнением структуры цементного камня. Однако механизм действия минеральных компонентов более сложен. При их введении в цементную систему существенно меняются условия формирования структуры, проявляются структурные неоднородности. Вследствие высокой поверхностной активности тонкодисперсных минеральных компонентов проявляются межчастичные и межфазные взаимодействия. Характерными для тонкодисперсных систем являются процессы самоорганизации, агрегирования и формирования фрактально-кластерных структур в результате действия молекулярно-электростатических сил и капиллярно-пленочных взаимодействий [4, 5]. В таких системах эффективность минеральных компонентов во многом будет определяться свойствами и структурными характеристиками, которые зачастую не учитываются. Углубление знаний о процессах структурообразования цементных систем позволит целенаправленно подойти к выбору компонентов ОМД для регулирования свойств бетонных смесей и бетонов, а также расширить представления о влиянии свойств минеральных компонентов и эффективности их взаимодействия с химическими добавками.

Многообразие применяемых минеральных компонентов и факторов, определяющих их эффективность в составе ОМД, обуславливает необходимость уточнения классификации с учетом механизма действия и роли в процессах формирования структуры цементных систем. При выборе минеральных компонентов исходили из возможности применения материалов с учетом следующих классификационных групп (табл. 1) и факторов определяющих их эффективность в составе ОМД (рис. 1).

Сырьевые материалы

В данной работе применяли природные горные породы и техногенные материалы. Магматические горные породы (Кабардино-Балкария): вулканический Каменский пепел; вулканический Каменский туф в кусках; вулканический Каменский туф (отход камнедробления); вулканический Заюковский пепел. Осадочные горные породы различных месторождений: кварцевый песок Воронежской обл.; Елецкий известняк (Липецкая обл.); Усть-Джегутинский молотый известняк (Карачаево-Черкесск). Техногенные материалы: Липецкий граншлак, золошлаковые отходы ТЭЦ (г. Воронеж), бой керамического кирпича. Химико-минералогический состав применяемых минеральных компонентов представлен в табл. 2, 3.

Таблица 1

Классификационные группы минеральных компонентов для ОМД

| | | |
|--|--------------------|---|
| 1. Генезис | | |
| природные горные породы | | техногенные |
| магматические | осадочные | |
| 2. Химический состав | | |
| группа кварца | группа карбонатов | группа алюмосиликатов |
| 3. Минералогический состав | | |
| мономинеральные | | полиминеральные |
| 4. Метод получения | | |
| дисперсионные, получаемые путем помола (полидисперсные) | | конденсационные, получаемые методом осаждения (монодисперсные) |
| 5. Природа поверхностных центров (рН поверхности) | | |
| кислотные | | основные |
| 6. Механизм действия в цементных системах | | |
| химически активные | физически активные | полифункциональные |

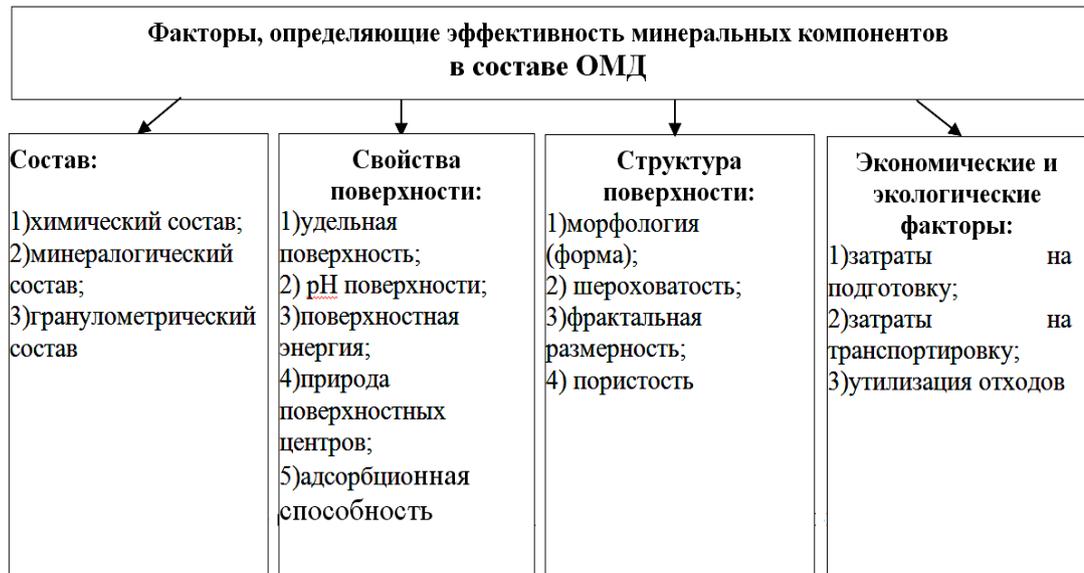


Рис. 1. Система факторов, определяющих эффективность минеральных компонентов в составе ОМД

Результаты исследований

На основании анализа ранее проведенных исследований была принята удельная площадь поверхности минеральных компонентов $S_{уд}^{м.к.} = 700 \text{ м}^2/\text{кг}$, дозировка составляла 10 % от массы цемента. Условно принимая форму частиц сферической, расчетным путем установлено, что при данной дисперсности и дозировке соотношение частиц минеральных компонентов к частицам цемента с удельной площадью поверхности $S_{уд}^ц = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ в смешанной цементной системе составляет

$$c = \frac{n_{м.к.}}{n_{ц}} \approx 1, \quad (1)$$

где $n_{м.к.}$, $n_{ц}$ – счетные концентрации частиц минерального компонента и цемента определяются по формулам

$$n_{м.к.} = \frac{6 \cdot m_{м.к.}}{\pi \cdot d_{м.к.}^3 \cdot \rho_{м.к.}}; \quad (2)$$

$$n_{ц} = \frac{6 \cdot m_{ц}}{\pi \cdot d_{ц}^3 \cdot \rho_{ц}}, \quad (3)$$

где $m_{м.к.}$, $m_{ц}$ – массовые доли частиц минерального компонента и цемента;

$d_{м.к.}$, $d_{ц}$ – диаметры частиц минерального компонента и цемента;
 $\rho_{м.к.}$, $\rho_{ц}$ – плотность частиц минерального компонента и цемента, соответственно.

Таблица 2

Химико-минералогический состав природных горных пород

| Материал | Основные компоненты, масс. % | | | | | | | | Основные минералы |
|-----------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|--------------------|-----------------|-------|-----------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O+ | SO ₃ | п.п.п | |
| группа кварца | | | | | | | | | |
| кварцевый | 98,74 | 0,43 | 0,35 | 0,48 | - | - | - | - | кварц |
| группа карбонатов | | | | | | | | | |
| известняк | 0,95 | 0,22 | 0,55 | 54,46 | 0,45 | - | 0,27 | 43,1 | кальцит, |
| группа алюмосиликатов | | | | | | | | | |
| туф | 74,68 | 14,38 | 1,99 | 1,32 | 1,55 | 5,22 | 0,02 | 2 | кварц, полевые шпаты, |
| пепел | 73,1 | 13,8 | 1,75 | 1,65 | 1,12 | 7,75 | 0,02 | 2 | полевые шпаты |

Таблица 3

Химический состав техногенных материалов

| Материал | Содержание компонентов, масс. % | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|------|------|-----|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-----|--------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | SO ₃ | S | п.п.п. |
| золошлак - овые отходы | 62,1 | 18,5 | 0,23 | 8,4 | - | 0,1 | 7,0 | 1,0 | 0,3 | 0,5 | 0,05 | 0,9 | - | 0,8 |
| граншлак | 38,1 | 10,7 | - | 0,5 | 0,4 | 0,95 | 43,5 | 4,5 | - | - | - | 0,5 | 0,8 | - |

Диаметр частиц минерального компонента и цемента определяли по формулам

$$d_{м.к.} = \frac{6}{\rho_{м.к.} \cdot S_{уд}^{м.к.}}; \quad (4)$$

$$d_{ц} = \frac{6}{\rho_{ц} \cdot S_{уд}^{ц}}, \quad (5)$$

где $S_{уд}^{м.к.}$, $S_{уд}^{ц}$ – удельные площади поверхности частиц минерального компонента и цемента.

При рассчитанном соотношении частиц минеральных компонентов к частицам цемента $c \approx 1$ в смешанной цементной системе топологическое распределение частиц может иметь несколько вариантов: агрегированные частицы минерального компонента будут размещаться в пустотах более крупных частиц цемента; частицы минерального компонента будут располагаться вокруг более крупных частиц цемента; формируются как отдельные агрегированные фрактально-кластерные системы из частиц минерального компонента, так и смешанные кластеры «минеральный компонент-цемент».

В ходе исследований установлено влияние применяемых минеральных компонентов на свойства цементного теста и цементного камня (табл. 4, рис. 2). Результаты физико-механических испытаний образцов цементного камня размером $2 \times 2 \times 2$ см показали, что все исследованные минеральные компоненты способствуют повышению прочностных показателей цементного камня (рис. 2), что позволяет их использовать в составе комплексных ОМД.

Таблица 4

Влияние вида минерального компонента на свойства цементного теста

| № п/п | Вид минерального компонента | Дозировка, % | Свойства цементного теста | |
|-----------------------------|--------------------------------------|--------------|---------------------------|-------------|
| | | | В/Ц | расплав, см |
| 1. | без добавки | - | 0,37 | 14 |
| магматические горные породы | | | | |
| 2. | Каменский пепел | 10 | 0,37 | 7 |
| 3. | Каменский туф (отход камнедробления) | | | 0 |
| 4. | Каменский туф (в кусках) | | | 0 |
| 5. | Заюковский пепел | | | 0 |
| осадочные горные породы | | | | |
| 6. | кварцевый песок | 10 | 0,37 | 9 |
| 7. | Елецкий известняк | | | 9 |
| 8. | Усть-Джегутинский известняк | | | 8 |
| техногенные материалы | | | | |
| 9. | Липецкий граншлак | 10 | 0,37 | 9 |
| 10. | золшлаковые отходы ТЭЦ | | | 8 |
| 11. | бой керамического кирпича | | | 8 |

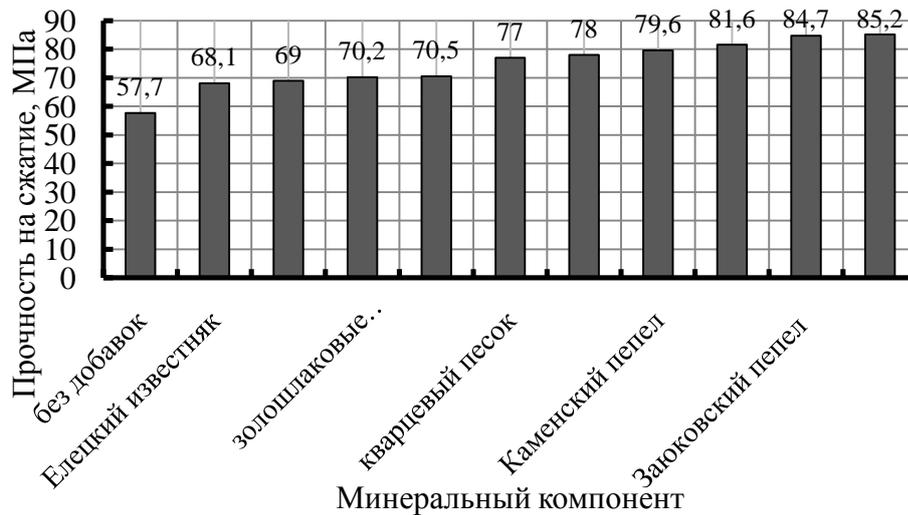


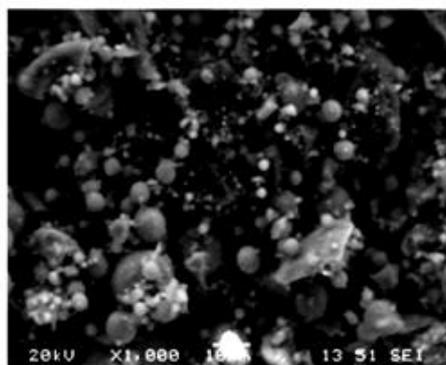
Рис. 2. Влияние вида минерального компонента на прочность цементного камня

Различие в эффективности минеральных компонентов обусловлено различными факторами, вносящими определенный вклад на различных этапах структурообразования цементного камня. Из рис. 2 видно, что наибольшая прочность цементного камня была получена при использовании минеральных компонентов, которые по химико-минералогическому составу относятся к группе алюмосиликатов и кварца: вулканический пепел, туф, молотый песок. Данные материалы, содержащие значительное количество SiO_2 , обладают высоким пуццоланическим действием, проявляющимся на этапе кристаллизационного структурообразования – схватывания и твердения. Использование граншлака также позволяет значительно повысить прочность цементного камня до 78 МПа за счет высокой гидравлической активности. Наименьшую эффективность показали карбонатные горные породы, которые практически не участвуют в химических реакциях гидратации.

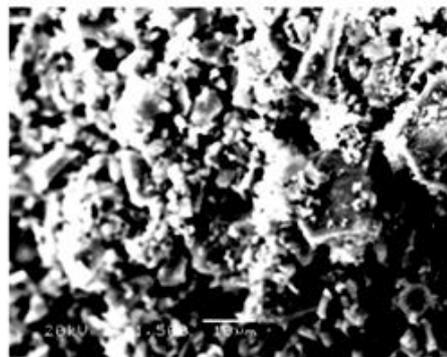
Относительно низкая эффективность золошлаковых отходов ТЭЦ, несмотря на ее пуццоланическую активность, может определяться свойствами и структурой поверхности частиц. Исследования, проведенные с использованием сканирующей электронной микроскопии, показали, что характерной особенностью частиц золы до помола является их сферическое строение (рис. 3а). При помоле золы сферы частично разрушаются с образованием частиц имеющих развитую фрактально-кластерную структуру поверхности (рис. 3б).

Отличительным свойством формирующихся фрактально-кластерных структур является их самоподобие, проявляющееся на различных масштабных уровнях. На этапе раннего структурообразования, когда пуццоланическая и гидравлическая активность минеральных компонентом, обусловленная химико-минералогическим составом не оказывает значительного влияния на свойства цементной системы, определяющую роль играют свойства и структура поверхности. С увеличением степени наполнения минеральными компонентами происходит разрастание и объединение всего объема цементной системы, что характеризуется формированием непрерывного перколяционного фрактального кластера, определяющего свойства цементного камня. Можно предположить, что применение золы в качестве минерального компонента ОМД будет способствовать формированию менее плотных фрактально-кластерных структур цементного камня, что проявляется в изменении прочности.

а) золошлаковые отходы ТЭЦ в исходном состоянии $S_{уд} = 420 \text{ м}^2/\text{кг}$, увеличение в 1000 раз



б) золошлаковые отходы ТЭЦ после помола до $S_{уд} = 700 \text{ м}^2/\text{кг}$, увеличение в 1500 раз



в) Елецкий известняк $S_{уд} = 700 \text{ м}^2/\text{кг}$, увеличение в 1000 раз

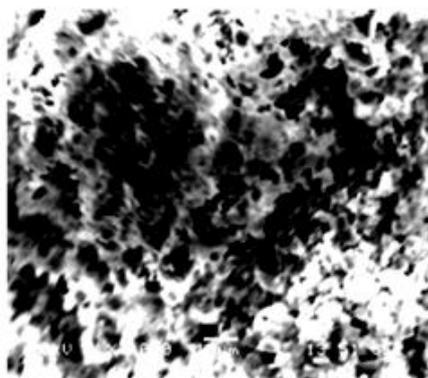


Рис. 3. Микроструктура тонкодисперсных минеральных компонентов

Заключение. Проведенные исследования показали, что анализ классификационных групп применяемых минеральных компонентов позволит выявить факторы, определяющие роль и механизм влияния их влияния на процессы структурообразования цементных систем; определить возможность регулирования микроструктуры цементного камня с учетом топологического распределения минеральных компонентов; оценить возможность эффективного применения минеральных компонентов совместно с химическими добавками в составе комплексных ОМД; определить экологическую и экономическую целесообразность применения минеральных компонентов.

Список литературы

1. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Батраков В.Г. Комплексный модификатор бетона марки МБ – 01 // Бетон и железобетон. 1997. № 5. С. 38 – 41.
2. Демьянова В.С. Высокопрочные бетоны с органоминеральными добавками // Промышленное и гражданское строительство. 2003. № 1. С. 46 – 47.
3. Mardany-Aghabaglou Ali, Tuyan Murat, Yilmaz Gokhan, Arioz Omer, Ramyar Kambiz. Effect of different types of superplasticizer on fresh, rheological and strength properties of self-consolidating concrete // Construction and building. 2013. pp. 1020 – 1025.
4. Перцев В.Т. Управление процессами раннего структурообразования бетонов: монография /; Воронеж. гос. арх. – строит. ун-т. Воронеж: ВГАСУ, 2006. 234 с.
5. Перцев В.Т., Леденев А.А. Разработка эффективных комплексных органоминеральных добавок для регулирования реологических свойств бетонных смесей: монография. ВГАСУ. Воронеж, 2012. 136 с.

References

1. Kaprielov S.S., Shejnfel'd A.V., Batrakov V.G. Complex modifier of con-

crete grade MB – 01 // Beton i zhelezobeton. 1997. № 5. S. 38 – 41 (in Russian).

2. Dem'janova V.S. High-strength concretes with organic-mineral additives // Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo. 2003. № 1. S. 46 – 47.

3. Mardany-Aghabaglou Ali, Tuyan Murat, Yilmaz Gokhan, Arioiz Omer, Ramyar Kambiz. Effect of different types of superplasticizer on fresh, rheological and strength properties of self-consolidating concrete // Construction and building. 2013. pp. 1020 – 1025.

4. Percev V.T. High-strength concretes with organic-mineral additives. VGASU. Voronezh: VGASU, 2006. 234 s. (in Russian).

5. Development of efficient complex organic-mineral additives to regulate the rheological properties of concrete mixtures: monograph / V.T. Percev, A.A. Ledenev; Voronezhskij GASU. Voronezh, 2012. 136 s. (in Russian).

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

Леденев Андрей Александрович – канд. техн. наук, старший научный сотрудник Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

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

Пирбайматов Абдул Абдулзалимович – магистрант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

УДК 666.972.16

РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ КОМПОНЕНТОВ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ БЕТОНА

В.Т. Перцев¹, А.А. Леденев², В.Б. Ноаров³, Я.З. Халилбеков¹

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

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

³*ООО «Нижегородский Институт Прикладных Технологий», Российская Федерация, 603163, г. Н-Новгород, ул. Германа Лопатина, 8*

²*Адрес для переписки: Леденев Андрей Александрович, E-mail: ledenoff@mail.ru*

Приведены результаты исследований по разработке и оценке эффективности комплексных органоминеральных добавок для бетона. В ходе проведенных исследований установлена возможность расширения сырьевой базы минеральных и химических компонентов органоминеральных добавок. Для разработки органоминеральных добавок в качестве минеральных компонентов предлагается использовать природные материалы осадочного и вулканического происхождения: молотый известняк, молотый вулканических туф и молотый вулканический пепел различных месторождений. В качестве химического компонента предлагается использовать пластифицирующе-водоредуцирующую добавку на основе полиметилен-нафталинсульфонатов и воздухововлекающих компонентов. Проведенные исследования показали, что использование разработанных комплексных органоминеральных добавок позволяет модифицировать микроструктуру цементного камня и получать бетоны с улучшенными физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: химические добавки для бетона, минеральные добавки для бетона, органоминеральные добавки для бетона, цементный камень, бетон

**EXPANSION OF A RAW-MATERIAL BASE OF COMPONENTS
ORGANIC-MINERAL ADDITIVES FOR CONCRETE**

V.T. Pertsev¹, A.A. Ledenev², V.B. Noarov³, Y.Z. Halilbekov¹

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

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

³*Nizhny Novgorod Institute Of Applied Technologies, Russian Federation, 603163, N-Novgorod, ul. Germana Lopatina, 8*

²*Corresponding author: Andrey A. Ledenev, E-mail: ledenoff@mail.ru*

Results of researches on working out and an estimation of efficiency complex organic-mineral additives for concrete are resulted. During the spent researches possibility of expansion of a raw-material base of mineral and chemical components organic-mineral additives is established. For working out organic-mineral additives as mineral components it is offered to use natural materials of a sedimentary and volcanic origin: the ground limestone, ground volcanic a tufa and ground volcanic ashes of various deposits. As a chemical component it is offered to use plastifitsiru-jushche-water reducing additive on a basis polimetilen-naftalinsulfonatov and air-entraining components. The carried out researches have shown, that use developed complex organic-mineral additives allows to modify a microstructure of a cement stone and to receive concrete with the improved physicomechanical properties.

Keywords: *chemical additives for concrete, mineral additives for concrete, organic-mineral additives for concrete, a cement stone, concrete.*

Введение. Современные потребности строительства показали необходимость получения бетонов широкой номенклатуры: обладающих улучшенными физико-техническими свойствами, обладающих специальными свойствами –

бетоны для дорожного, гидротехнического строительства и др. Производство таких бетонов невозможно без применения химических, минеральных, а также комплексных полифункциональных органоминеральных добавок (ОМД). Исследованию влияния добавок различного вида и механизма действия на свойства бетонных смесей и бетонов посвящены работы многих ученых [1 – 4]. Вместе с тем, задачи повышения эффективности комплексных ОМД требуют дальнейших исследований. Одним из направлений перспективных исследований является расширение сырьевой базы компонентов комплексных ОМД за счет использования минеральных и химических добавок различной природы и механизма действия. Дальнейшие исследования позволят углубить представления о влиянии свойств минеральных компонентов на эффективность их взаимодействия с химическими добавками различной природы и механизм действия; расширить сырьевую базу, применяя местные и доступные сырьевые материалы; расширить ассортимент ОМД, в том числе для придания бетонам специальных свойств.

Целью работы является разработка и оценка эффективности комплексных ОМД на основе вулканических и осадочных горных пород.

Методы исследований и сырьевые материалы

С целью расширения сырьевой базы компонентов комплексных ОМД в работе применяли природные материалы осадочного и вулканического происхождения: Усть-Джегутинский известняк (Карачаево-Черкесск); Каменский туф (Кабардино-Балкария); Заюковский пепел (Кабардино-Балкария). В качестве исследуемого поверхностно-активного вещества (ПАВ) – химического компонента ОМД, применяли комплексную пластифицирующую водоредуцирующую добавку «Кратасол ПФМ», производитель ПАО «Пигмент», г. Тамбов. Данная добавка на основе полиметилен- β -нафталинсульфонатов и воздухововлекающих компонентов, позволяет улучшить эксплуатационные свойства бетонов и строительных растворов.

Результаты исследований

Ранее выполненные исследования позволили определить рациональные дозировки вышеописанных минеральных и химических компонентов ОМД [4]. В ходе проведенных исследований была реализована технология приготовления комплексных ОМД методом дискретного распределения порошкообразного ПАВ. Технология приготовления комплексных ОМД заключалась в совместном сухом перемешивании ПАВ и предварительно измельченных минеральных компонентов в смесителе гравитационного типа. В ходе реализации технологии приготовления ОМД были получены следующие составы, включающие минеральные компоненты, показавшие наибольшую эффективность (табл. 1).

Таблица 1

Составы комплексных ОМД

| Вид ОМД | Компоненты ОМД | |
|---------|---|---------------------------------|
| | минеральный компонент, дозировка от массы цемента | ПАВ, дозировка от массы цемента |
| ОМД-1 | Каменский туф, 10 % | Кратасол ПФМ, 0,8 % |
| ОМД-2 | Заюковский пепел, 10 % | |

На следующем этапе работы проведены исследования влияния ОМД на свойства цементного теста и камня. Испытания по определению прочности цементного камня проводили на образцах размером $5 \times 5 \times 5$ см. Результаты испытаний представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Влияние вида комплексных ОМД (способ приготовления – сухое перемешивание) на свойства цементного теста и камня (образцы $5 \times 5 \times 5$ см)

| Состав | Свойства цементного теста | | | Свойства цементного камня в 28 суток | |
|------------------------------|---------------------------|------|---|--------------------------------------|-----------------------|
| | расплав цилиндра, см | В/Ц | ΔV_d водоредуцирующее действие, % | плотность, кг/м^3 | предел прочности, МПа |
| 1. Контрольный (без добавок) | 13 – 14 | 0,37 | - | 2100 | 50,1 |
| 2. С ОМД-1 | | 0,3 | 18,9 | 2224 | 83,6 |
| 3. С ОМД-2 | | 0,3 | 18,9 | 2215 | 77,1 |

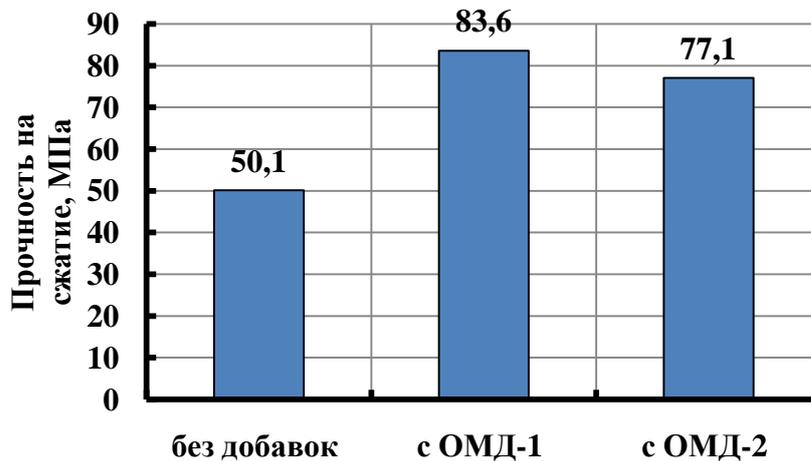


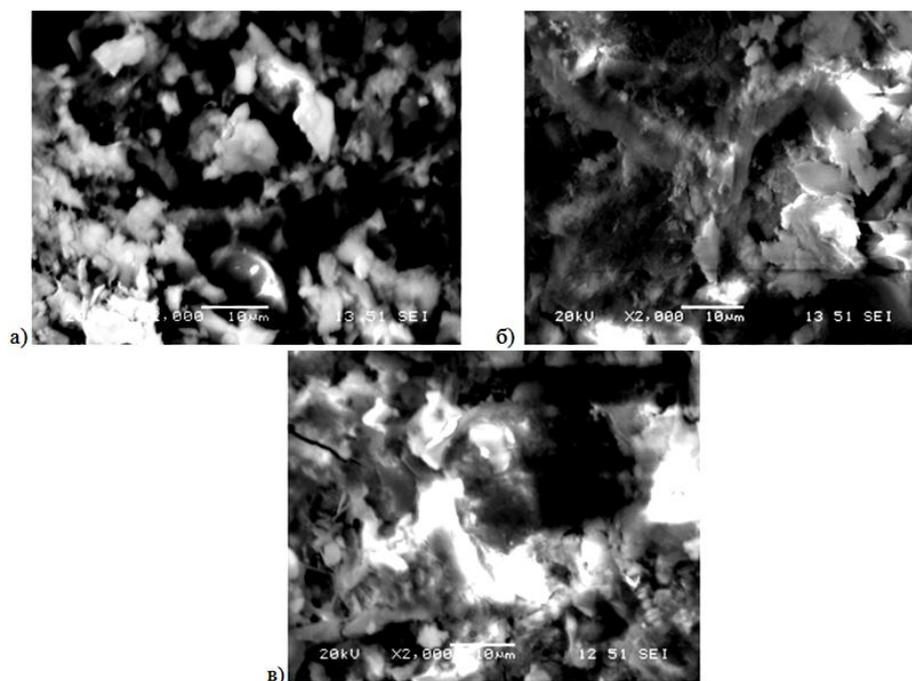
Рис. 1. Влияние разработанных комплексных ОМД на прочность цементного камня

Результаты физико-механических испытаний показали, что применение разработанных ОМД, позволяет значительно повысить прочность цементного камня с 50,1 МПа до 83,6 МПа. Такое проявление свойств является следствием значительного водоредуцирующего действия ПАВ, входящего в состав ОМД, а также за счет влияния минеральных компонентов на формирование микро-структуры цементного камня.

Данные электронно-микроскопических исследований показали связь полученных результатов физико-механических испытаний цементного камня с его микроструктурой (рис. 2). В микроструктуре цементного камня без добавок отмечаются зоны с повышенной пустотностью – темные участки (рис. 2, а). Использование разработанных комплексных ОМД способствует формированию более плотных структур цементного камня на микроуровне. Микроструктура цементного камня, модифицированного разработанными комплексными ОМД характеризуется большим количеством хорошо сформированных кристаллических новообразований, заполняющих поровое пространство (рис. 2, б, в). В целом структура цементного камня является более плотной и однородной, что соотносится с плотностью и прочностью цементного камня.

Как известно, эксплуатационные свойства и долговечность бетона помимо высоких прочностных свойств цементного камня определяется его микропористостью. Установлено, что в структуре цементного камня при использовании разработанных комплексных ОМД формируется благоприятная с точки

зрения повышения морозостойкости система равномерно распределенных условно-замкнутых микропор размером 50 – 100 мкм (рис. 3), за счет входящих в состав ПАВ воздухововлекающих компонентов. Тем самым создается объем пор необходимый для проникновения воды под давлением, возникшем при ее замерзании.



а) без добавок; б) с ОМД-1; в) с ОМД-2

Рис. 2. Микроструктура цементного камня (увеличение в 2000 раз)

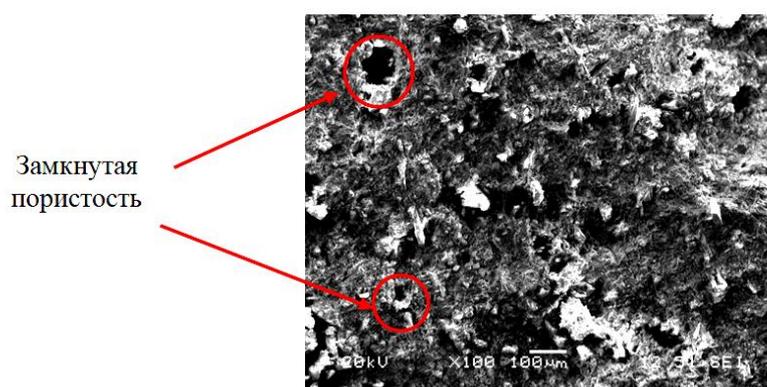


Рис. 3. Структура цементного камня, модифицированного ОМД-1 (увеличение в 100 раз)

На основании исследований проведенных на бетонных смесях и бетонах была установлено, что применение разработанных комплексных ОМД позволяет получить бетоны класса В50.

Заключение. Проведенные исследования показали возможность расширения сырьевой базы минеральных и химических компонентов комплексных ОМД. Экспериментально установлено, что использование разработанных комплексных ОМД на основе вулканических горных пород и ПАВ позволяет модифицировать структуру цементного камня и получать бетоны с улучшенными физико-механическими свойствами.

Список литературы

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. 2-е изд. Москва: Технопроект, 1998. 768 с.
2. Шатов А.Н. Модификаторы для бетона ответственного назначения // Бетон и железобетон. 2013. № 1. С. 7 – 9.
3. Шейнфельд А.В. Органоминеральные модификаторы как фактор, повышающий долговечность железобетонных конструкций // Бетон и железобетон. 2014. № 3. С. 16 – 21.
4. Baoguo Ma, Huixian Wang. Rheological properties of self-compacting concrete paste containing chemical admixtures // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2013. pp. 291 – 297.
5. Перцев В.Т., Леденев А.А., Халилбеков Я.З., Ноаров В.Б. Свойства цементных систем, модифицированных химическими и минеральными добавками // «Научный вестник Воронежского ГАСУ». Серия: физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2017. № 1 (14). С. 49 – 52.

References

1. Batrakov V.G. Modificirovannye betony. Teorija i praktika. 2-e izd. Moskva: Tehnoproekt, 1998. 768 s. (in Russian)
2. Shatov A.N. Modifikatory dlja betona otvetstvennogo naznachenija // Beton i zhelezobeton. 2013. № 1. S. 7 – 9. (in Russian)

3. Shejnfel'd A.V. Organomineral'nye modifikatory kak faktor, povyshajushhij dolgovechnost' zhelezobetonnyh konstrukcij // Beton i zhelezobeton. 2014. № 3. S. 16 – 21. (in Russian)

4. Baoguo Ma, Huixian Wang. Rheological properties of self-compacting concrete paste containing chemical admixtures // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2013. pp. 291 – 297.

5. Percev V.T., Ledenev A.A., Halilbekov Ja.Z., Noarov V.B. Svojstva cementnyh sistem, modifizirovannyh himicheskimi i mineral'nymi dobavkami // «Nauchnyj vestnik Voronezhskogo GASU». Serija: fiziko-himicheskie problemy i vysokie tehnologii stroitel'nogo materialovedenija. 2017. № 1 (14). S. 49 – 52. (in Russian).

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

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

Ноаров Владимир Борисович – генеральный директор ООО «Нижегородский Институт Прикладных Технологий»

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

УДК 541.182

**О НЕКОТОРЫХ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТАХ В ПРОЦЕССАХ РОСТА
НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ**

В.А. Небольсин

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

Адрес для переписки: Небольсин Валерий Александрович, E-mail: cmsao13@mail.ru

В обзоре рассмотрены особенности проявления размерных эффектов, связанные с процессами получения нитевидных нанокристаллов (ННК) полупроводниковых материалов. Отмечена особая роль границ раздела трех фаз (пар, жидкость, кристалл) в термодинамике роста, формировании кристаллической структуры и специфике морфологических свойств ННК

***Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы, размерные эффекты, рост, термодинамика, поверхностная энергия, трехфазная линия*

**ON SOME DIFFERENT EFFECTS IN THE PROCESSES OF GROWTH
OF NANOWIRES**

V.A. Nebol'sin

*Voronezh State Technical University, Russian Federation, 394026, Voronezh,
Moskovsky prospect, 14*

Corresponding author: Valery A. Nebolsin, E-mail: vcmsao13@mail.ru

The features of the manifestation of size effects, associated with the processes of obtaining filamentary nanowires (NWs) of semiconductor materials, are considered. The special role of the interfaces of three phases (vapor, liquid, solid) in thermodynamics of growth, the formation of the crystal structure and the specificity of the morphological properties of NWs is noted.

Keywords: filamentary nanocrystals, size effects, growth, thermodynamics, surface energy, three-phase line

Введение. Нитевидные нанокристаллы (ННК) представляют собой нанокопические монокристаллы, размеры которых в одном направлении во много раз больше, чем в остальных (аспектное отношение длина/диаметр 10^1 - 10^3 и более). По геометрическому признаку ННК относятся к квазиодномерным наночастицам, у которых поперечные размеры находятся в наноинтервале, а длина может быть сколь угодно велика. ННК отличаются не только специфической одномерной формой, но и высоким совершенством структуры, выражающимся в прочности кристаллов, достигающей теоретических пределов [1-9]. Наиболее типичен рост ННК полупроводниковых материалов (Si, Ge, GaAs, InP, GaP, InAs, InSb, GaN, ZnS и др.) и их гомо- и гетероструктурных композиций с диаметрами 5-100 нм [2-6]. Выращиваются нанопроволоки из газовой (паровой) фазы, однако наблюдается рост из растворов и из твердой фазы. Обычно ННК растут в определенных кристаллографических направлениях (например, по нормали к плотноупакованной грани), имеют круглое или изометрическое (шестиугольное, квадратное и т.д.) поперечное сечение; встречаются также тонкие ленточки и пластины. ННК можно синтезировать различными методами. Обширные обзоры по методам выращивания таких квазиодномерных структур представлены в [7-9]. К числу методов выращивания ННК, используемых в настоящее время, относятся эпитаксия из молекулярных и химических пучков, газофазная эпитаксия и химическое осаждение из пара, а также лазерная абляция. Как правило, ННК образуются с участием металлических каталитических частиц (Au, Ga, Ag, Pt, Cu, Ni, In, Pd, Zn, Sn, Ti, Bi, Al и др.), размеры которых определяют диаметр кристаллов [7, 9-13]. В настоящее время получены ННК более двухсот простых веществ и соединений. Но особый интерес представляют одномерные кристаллы полупроводниковых материалов в силу больших перспектив их практического применения. Рост ННК инициируется

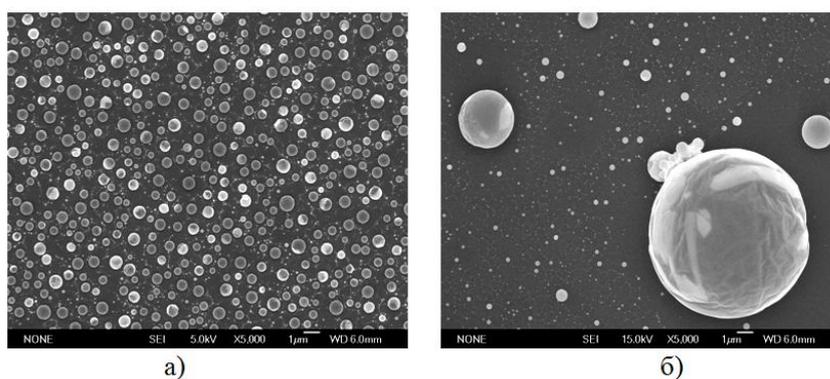
малыми каплями металла-катализатора и описывается, в основном, при помощи фазового перехода пар→жидкость→кристалл (ПЖК).

В связи с малыми размерами частиц катализатора размерные (масштабные) ростовые эффекты оказывают существенное, часто определяющее, влияние на свойства, морфологию и кристаллическую структуру ННК [1, 13]. Да и сам факт каталитического роста ННК можно считать результатом проявления размерного эффекта, поскольку массивные нитевидные кристаллы в обычных условиях не образуются. Другими словами, пока нет размерных эффектов - нет и роста ННК [1, 7-9, 13, 14].

В настоящем обзоре проанализированы и обобщены за период 10-20 лет литературные данные о фундаментальных аспектах некоторых размерных эффектов полупроводниковых ННК, обнаруженных при эпитаксиальном ПЖК-выращивании квазиодномерных наноструктур на кристаллических подложках, а также изложены некоторые собственные взгляды автора по рассматриваемой проблеме.

Стационарный рост ННК

При наноскопических размерах и высокой температуре любая жидкофазная капля металла-катализатора вследствие избыточной поверхностной энергии и подвижности жидкости приобретает сферическую форму, не деформируется силой тяжести, а на вершине ННК представляет собой сферический сегмент (рис. 1).



а) – общий вид, б) – отдельные капли

Рис. 1. РЭМ-изображение частиц Sn на подложке Si, полученных в результате нагрева пленки олова толщиной 60 нм до температуры 673 К и обработки водородной плазмой в течение 5 мин [15]

На рис. 2 показано РЭМ-изображение типичной регулярной системы цилиндрических ННК фосфида индия (InP) диаметром 180 нм и длиной 1,5 мкм, выращенных с участием жидкофазных каталитических частиц Au.

Наиболее стабильный и устойчивый рост, например, ННК Si и других полупроводниковых материалов наблюдается с участием каталитических частиц Au, Cu, Ni, Ag, Pd, Pt, у которых до полного заполнения s - и $(n-1)d$ -электронных оболочек не хватает 1-2-х электронов (рис. 4). Растворенный в расплавах указанных металлов Si должен быть положительно ионизирован, т.е. иметь химические связи с атомами металла.

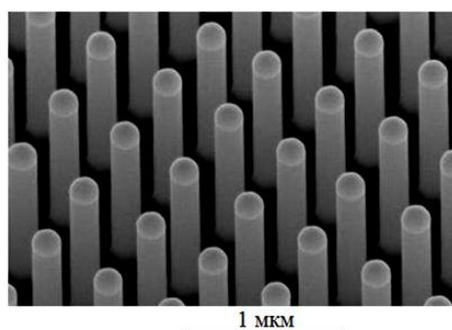


Рис. 2. РЭМ-изображение регулярной системы цилиндрических ННК InP диаметром 180 нм и длиной 1,5 мкм. Катализатор - Au [16].

О жидкофазном состоянии таких частиц свидетельствует их сферически идеальная форма и круговой периметр смачивания (рис. 3).

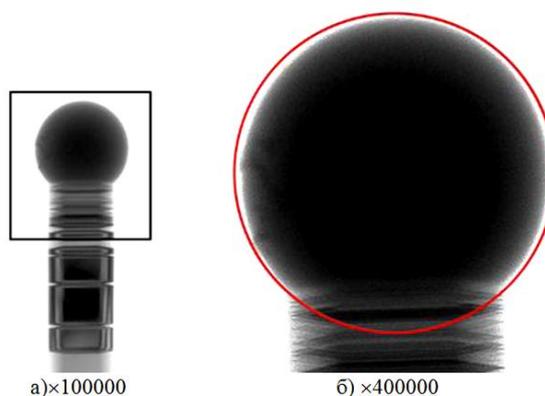


Рис. 3. Изображение вершины ННК GaAs с кристаллографическим направлением роста $\langle 111 \rangle$ (а), демонстрирующее практически идеальную сферическую форму шарового сегмента капли Ga (б) [17]

Для других типичных металлов-катализаторов рост ННК нестабилен и с повышением главного квантового числа n для внешних p -электронов в последовательности $Al \rightarrow Ga \rightarrow In \rightarrow Tl$ и $Sn \rightarrow Pb$ (Bi) вследствие повышения их химической инертности к Si нестабильность роста усиливается [18, 19].

Среди всех катализаторов Au - лучший каталитический материал для стабильного роста ННК, но наличие примесных атомов Au в объеме полупроводника нежелательно при использовании выращенных кристаллов, например, в солнечных элементах, поэтому многие эксперименты посвящены исследованию возможности использования Al, Sn, Ti как альтернативных золоту металлов-катализаторов [18-23]. Однако стабильный рост с использованием, например, Al-катализатора, как показано в [22], затруднен, что обусловлено, главным образом, быстрым окислением Al до Al_2O_3 . С участием Al большинство ННК формируются короткие, суженные к вершине и состоят из червеподобных структур [1, 22]. То же самое характерно и для других альтернативных катализаторов.

| | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | | | | | Na | Mg | Al | Si | P |
| Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As |
| Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb |
| W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi |

Рис. 4. Участок Периодической системы элементов, в котором цветовыми оттенками выделены типы металлов-катализаторов, способствующих различной степени устойчивости и стабильности роста ННК Si из газовой фазы по схеме ПЖК: **Pt** – металлы, обеспечивающие высокую стабильность роста кристаллов; **Sn** – металлы, обеспечивающие низкую стабильность роста ННК; **Fe** – металлы, обеспечивающие нестабильной рост ННК только при повышенных температурах; **Re** – элементы, с участием которых рост ННК Si не подтвержден [18]

Отметим, что вырастить ННК любых, сколь угодно больших, диаметров, даже с Au-катализатором, как это следует из простой модели роста ПЖК [1,7,9], не представляется возможным. Устойчивый, стационарный рост ННК в аксиальном направлении (рис. 5) может быть обеспечен при всех диаметрах кристаллов, для которых выполняется линейная зависимость высоты H мениска капли катали-

затора (расстояния от плоскости фронта кристаллизации до вершины расплава) от поперечного размера кристалла [7] (рис. 6 а).

Для этого поперечные размеры капли катализатора при выращивании ННК не должны превышать величины капиллярной постоянной $a = \sqrt{\frac{2\alpha_{GL}}{\rho_L g}}$ (где α_{GL} - свободная поверхностная энергия на границе жидкости (L) и пара (G), ρ_L - плотность расплава, g - ускорение свободного падения), характеризующей соотношение капиллярных и гравитационных сил [25].

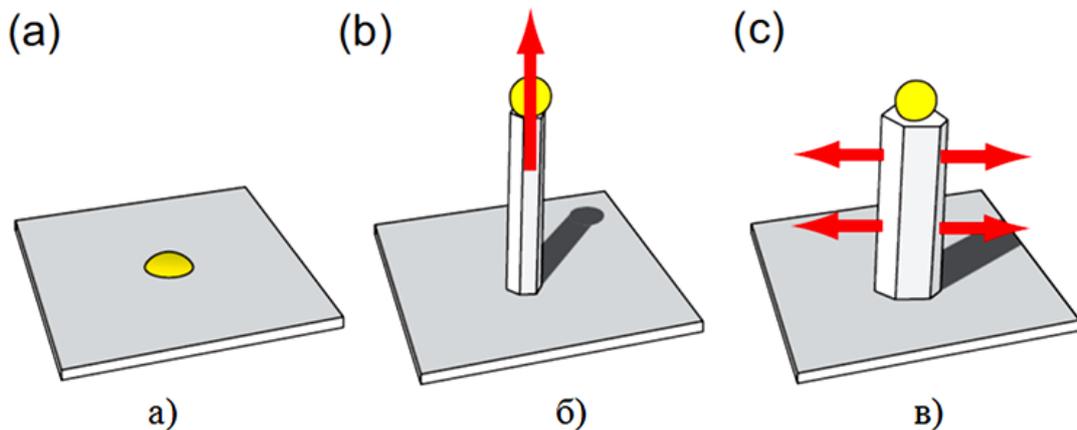
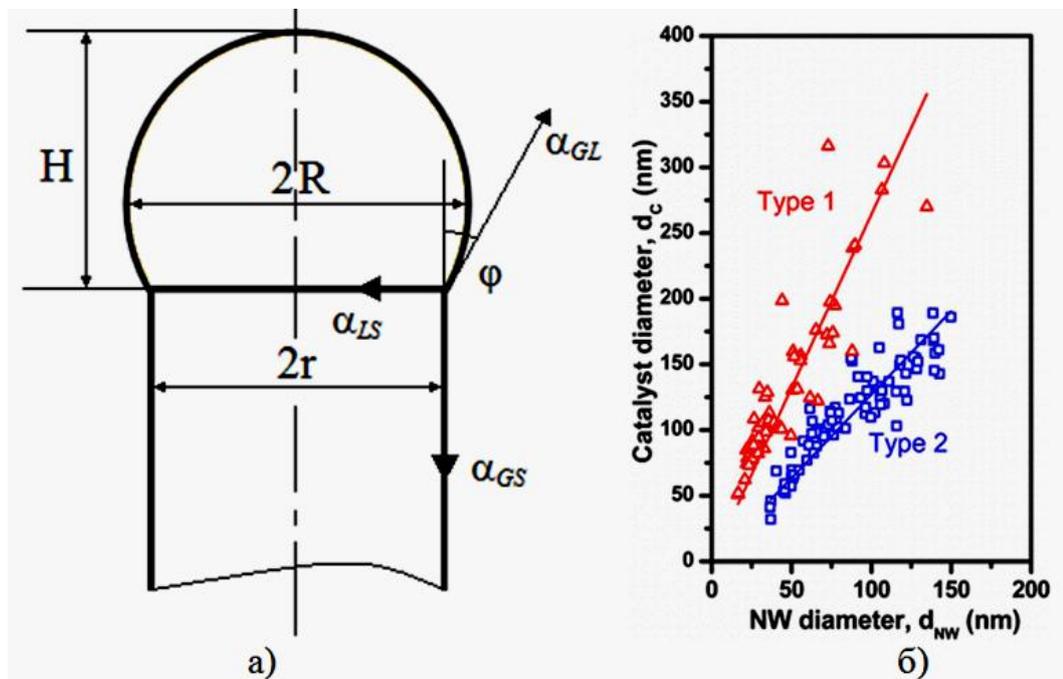


Рис. 5. Последовательные стадии роста ННК: сплавление частицы катализатора с подложкой (а), аксиальный рост (б) и радиальный рост (в) [2, 24]

Например, для ННК Si, выращиваемых с участием частиц Au (50 % (атомн.) Si), можно принять $\alpha_{GL}=0.91$ Дж·м⁻², $\rho_L=12.25 \cdot 10^3$ кг·м⁻³, $g=9.8$ м·с⁻² [1, 26]. Тогда $a \approx 4$ мм. С учетом фактической сегментной конфигурации капли капиллярная постоянная будет несколько меньше полученного значения. При этом значения радиуса r ННК (радиус кривизны линии раздела трех фаз) в безразмерных единицах $\frac{r}{a}$ находятся в интервале $3.75 \cdot 10^{-4} \div 0.25 \cdot 10^{-1}$, что вполне соответствует требованиям устойчивого роста ($r \ll a$). При переходе к радиусам капли и ННК большим капиллярной постоянной a процесс кристаллизации теряет устойчивость. В условиях $r > a$ ННК образоваться не могут. Радиус r ННК, растущих по схеме ПЖК, определяется радиусом сферического сегмента R и высотой мениска

H капли катализатора, выраженного через угол φ между касательной к поверхности капли и осью кристалла, как $r = R \cos \varphi$ (рис. 6 а) [20].

Из данного соотношения следует, что более тонкие проволоки могут быть получены с использованием более мелких капель (рис. 6 б).



(а): α_{GS} – свободная поверхностная энергия боковой границы ННК (S) с паром (G), α_{LS} – свободная межфазная энергия границы кристалл/жидкость и соотношение диаметра капли катализатора и диаметра ННК, иллюстрирующее постоянство угла φ (б) [27]

Рис. 6. Схема капли катализатора на вершине ННК

Генерация ступеней роста трехфазной линией

Генерация ступеней роста трехфазной линией (ТЛ) границы раздела фаз пар/жидкость/кристалл в процессе выращивания ННК является в настоящее время доказанным фактом. Впервые оно было рассмотрено в работах [7, 20] и экспериментально подтверждено в работе Ваказера [28]. Косвенным свидетельством того, что ТЛ является источником ступеней на фронте кристаллизации, можно считать также рост легированных бором ННК Si с участием жидкофазных каталитических частиц Au, поскольку В в жидком Au не растворяется [1]. На рис. 7 приведено ПЭМ-изображение нанопроволоки GaAs. Видно, что межфазная граница раздела

капля/кристалл вдали от трехфазной границы является атомно-гладкой, но вблизи ТЛ она наклонена к краям кристалла (выделена прямоугольная область), что указывает на формирование здесь ступеней роста. Справа внизу показана картина микродифракции выделенной области. Вверху приведена морфологическая схема (слева) и увеличенное ПЭМ-изображение (справа) выделенной области.

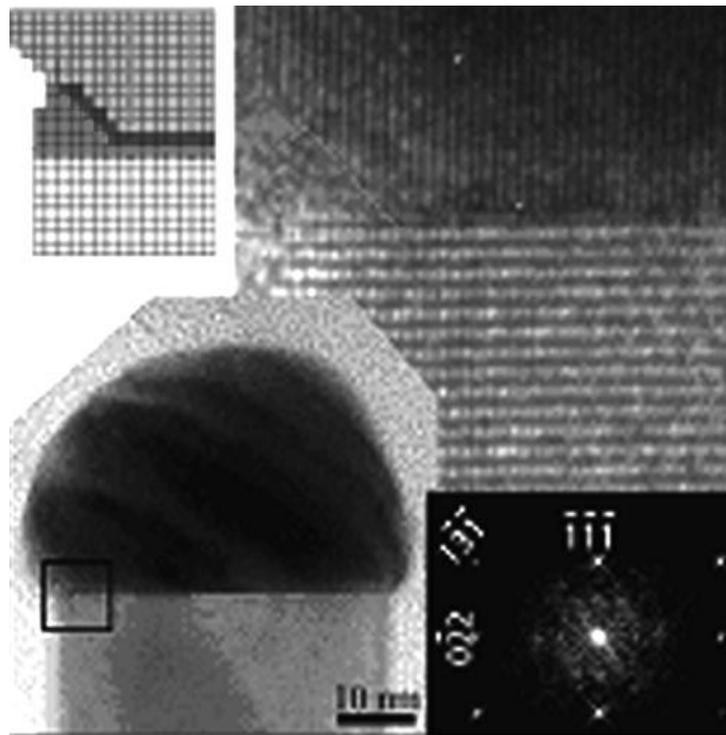


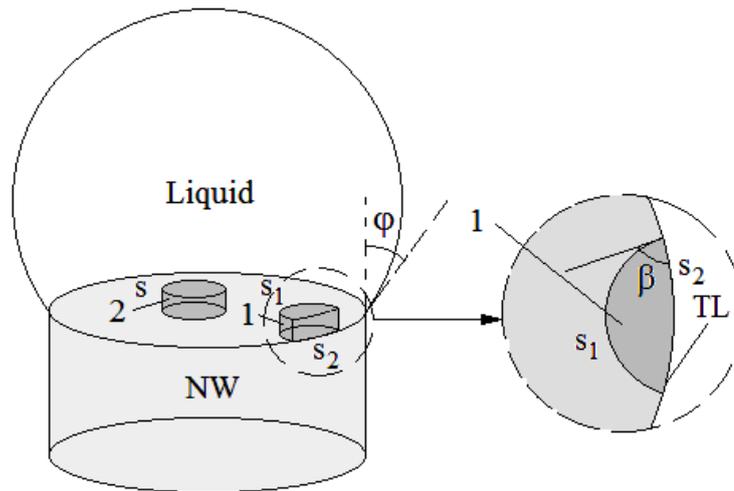
Рис. 7. ПЭМ-изображения НК GaAs <111> (квадратом выделена область искривленной границы трехфазного контакта (в нижнем левом углу)), увеличенное изображение выделенной искривленной области сопряжения фаз (в верхнем правом углу) [28]

Понять эффект генерации ступеней ТЛ можно из следующих соображений. Пренебрегая ориентационной зависимостью свободной межфазной энергии, сравним изменение термодинамического потенциала или энергию образования усеченного равновесного зародыша, примыкающего к ТЛ, и энергию образования круглого критического зародыша (имеющего форму диска) на межфазной границе кристалл/жидкость вдали от ТЛ (рис. 8) [9]. Предположим, что объемные вклады в свободную энергию образования обеих зародышей, связанные с изменением химического потенциала μ_G газообразной (G) и $\bar{\mu}_S$ кристаллической (S) фаз $d\bar{\mu}_{GS} = \mu_G - \bar{\mu}_S$, одинаковы. Тогда эффективная энергия боковой поверхности за-

родыша в случае нуклеации на границе жидкость/кристалл равна $F_S = \alpha_{LS}s$ в центре площадки (вдали от ТЛ) под каплей и на ТЛ $F_{S_1+S_2} = \alpha_{LS}s_2 + (\alpha_S - \alpha_L \cos \varphi)s_1$. Здесь s и s_1+s_2 - площади боковой поверхности круглого и усеченного зародыша, контактирующего с жидкой фазой (s_2) и с границей раздела трех фаз (s_1). Нуклеация на трехфазной границе будет выгодна, когда энергия образования усеченного зародыша $F_{S_1+S_2}$ будет существенно меньше энергии образования зародыша круглого F_S , т.е. при выполнении условия $(\alpha_S - \alpha_L \cos \varphi) \ll \alpha_{LS} \left(\frac{s}{s_1} - 1 \right)$. При выводе данного неравенства принято, что для усеченного зародыша ННК $s_1 \approx s_2$. Тогда, учитывая, что $\frac{s}{s_1} \approx 2$, сравнение величин свободной энергии круглого зародыша под каплей и энергии критического усеченного зародыша, примыкающего к ТЛ, показывает, что нуклеация на ТЛ термодинамически выгодна, когда выполняется условие

$$\alpha_S - \alpha_L \cos \varphi \ll \alpha_{LS}. \quad (1)$$

Из (1) следует, что чем меньше угол φ , тем выгоднее процесс нуклеации на ТЛ. Рост цилиндрических ННК осуществляется, когда угол φ меньше равновесного угла смачивания θ , определяемого известным уравнением Юнга [29], т.е. при $\varphi < \theta$ [20]. При существенной разнице в углах φ и θ ТЛ становится источником ступеней, что приводит к снижению пересыщения, необходимого для роста ННК [20]. Другими словами, в случае, когда изменение удельной свободной энергии $\alpha_S - \alpha_L \cos \varphi$ при образовании двумерного (усеченного) зародыша, примыкающего к границе контакта пар/жидкая капля/кристалл, будет существенно меньше свободной межфазной энергии α_{SL} круглых зародышей, образующихся на фронте кристаллизации под каплей вдали от ТЛ, последняя может испускать ступени, обеспечивая стабильный рост ННК. В данном случае будет термодинамически выгоден процесс зародышеобразования от ТЛ.



1 - усеченный зародыш, примыкающий к ТЛ, 2 - круглый зародыш на грани фронта кристаллизации, вдали от ТЛ. β - угол дуги окружности усеченного зародыша, примыкающего к ТЛ

Рис. 8. Схема процесса нуклеации на фронте кристаллизации ННК под каплей катализатора

Если на данном участке ТЛ зародыш возник, то выгодно образование кольцевой ступени по всему периметру смачивания капли. После образования кольцевой ступени идет ее разрастание по торцевой грани (111) ННК в направлении к оси кристалла. Продвижение кольцевых ступеней по плоскости фронта кристаллизации приводит к концентрическому схлопыванию растущих слоев в центре грани. Поэтому в центре торцевой грани ННК может иметь место структурная неоднородность канального типа, проходящая вдоль оси кристалла. Вследствие возможной неоднородности такой структуры центральной части ННК в экспериментах могли встречаться осевые дефекты в ННК, идентифицируемые авторами как винтовые дислокации [1].

Генерация ступеней ТЛ является размерным эффектом, связанным с малым радиусом ННК. Образование ступени на ТЛ возможно только в кольце с шириной порядка критического размера [9], в то время как нуклеация вдали от ТЛ возможна в любой точке грани любых размеров, поэтому при $R \rightarrow \infty$ (реально уже для ННК с диаметрами более 100 мкм) описываемый эффект исчезает.

В дополнение к анализу, приведенному в работах [9, 21], отметим, что следствиями эффекта генерации ступеней ТЛ являются: 1) возможность роста ННК по схеме ПЖК исключительно для анизотропных материалов (Si, Ge, GaAs, InP и

др.) и невозможность ПЖК-образования изотропных веществ (SiO_2 , SnO_2 , ZnO и др.), 2) возможность роста ННК лишь при определенном соотношении углов между границами раздела на стыке фаз и 3) возможность безопорного выращивания ННК (без подложек). Иными словами, эффект накладывает существенные ограничения на используемые для выращивания ННК материалы, применяемые катализаторы и технологические режимы синтеза.

Конверсия кристаллической структуры

Согласно [9, 30] именно нуклеация на ТЛ приводит к образованию гексагональных (HEX) вюрцитных (WZ) слоев в ННК соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, обычно кристаллизующихся в объемной кубической (CUB) структуре типа цинковой обманки (ZB) (рис. 21). На рис. 9 схематично показана CUB-решетка типа цинковой обманки (а) и вюрцитная HEX-решетка (б) бинарных полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

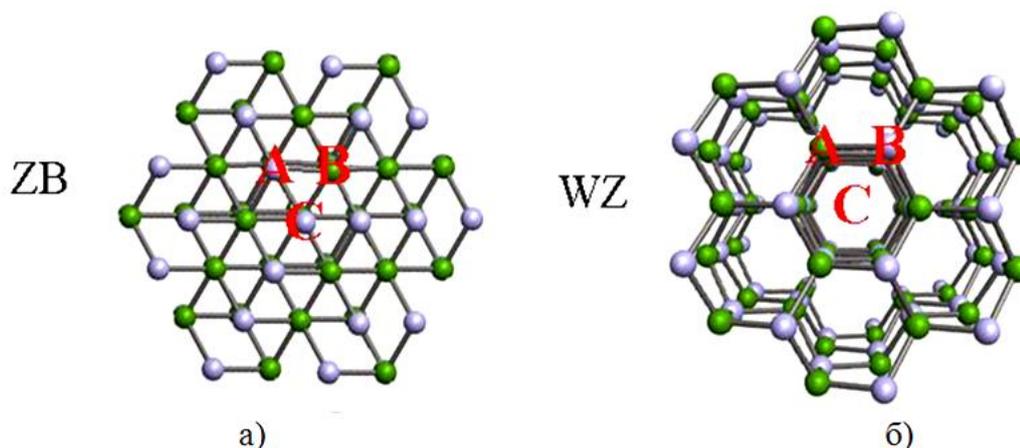


Рис. 9. CUB-решетка типа цинковой обманки (а) и вюрцитная HEX-решетка (б) бинарных полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [9]. Третий слой А HEX-ориентации отличается от слоя С CUB-решетки поворотом на угол, кратный 60°

Кристаллизация ННК GaAs, InAs, GaP, InP [9, 24] в структуре HEX-фазы (рис. 10) является удивительным явлением, поскольку известно, что образование вюрцитной решетки у полупроводниковых массивных материалов типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, кроме нитридных, в обычных условиях невозможно. Для преодоления разности

объемных энергий образования вюрцитной и кубической структуры, как указывает Дубровский с сотр. [31], требуется приложение колоссальных давлений. Так для GaAs разность энергий образования гексагонального и кубического кристалла составляет, по разным оценкам, величину от 16.6 до 24 мэВ [31] на пару атомов при нулевом давлении. Гексагональная макрофаза GaAs образуется при давлении среды в несколько десятков ГПа, и ее наблюдение в объемном материале, само по себе, считается уникальным экспериментальным результатом [31].

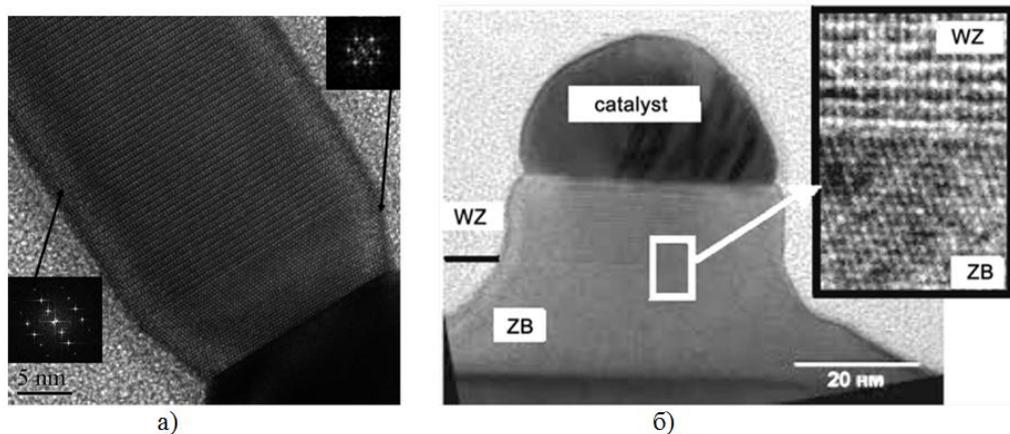


Рис. 10. Переход от вюрцитной структуры (основной кристалл) к кубической (область охлаждения) [32-34] (а) и трансформация кубической структуры в гексагональную на начальной стадии роста ННК GaAs [35] (б)

На рис. 11 показаны ПЭМ-изображения ННК InAs, выращенных при 733 К [34]. Представленные фотографии иллюстрируют размерную зависимость кристаллической структуры. Для малых диаметров ННК характерна WZ-структура, почти полностью свободная от дефектов упаковки (рис. 11 а). При незначительном увеличении диаметра количество дефектов упаковки увеличивается, но структура все еще остается в основном WZ. При диаметре 43 нм (рис. 11 б), количество дефектов упаковки составляет примерно 30-35 %. Дальнейшее увеличение диаметра приводит к увеличению количества дефектов упаковки. При больших диаметрах ННК демонстрируют смешанную WZ/ZB-структуру. При диаметре 84 нм (рис. 11 с) структурная композиция составляет приблизительно 75 % ZB и 25 % WZ. При еще больших диаметрах (рис. 11 г) наблюдается переход к чистой ZB-структуре.

Поскольку рост ННК с диаметрами менее 100 нм осуществляется в моноцентрическом режиме (см. раздел VI), то кристаллическая фаза будет определяться ориентацией зародыша, формирующегося на тройной линии (ZB или WZ, отличающихся поворотом на угол, кратный 60° [36]).

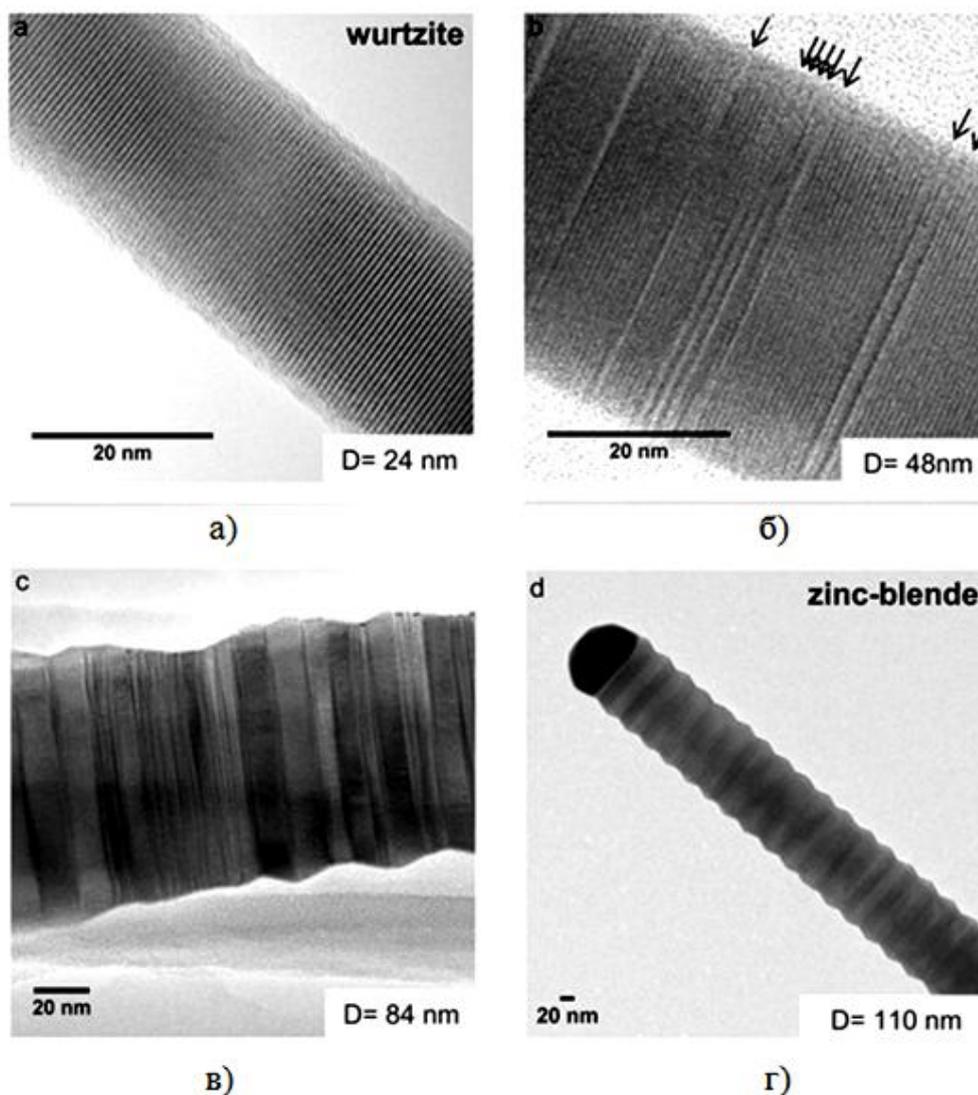


Рис. 11. Изменение кристаллической структуры ННК InAs с изменением диаметра: чистая WZ-структура при диаметре кристалла 24 нм (а), WZ-структура с одиночными дефектами упаковки (показано стрелками) при диаметре 48 нм (б), смешанная WZ/ZB-структура при диаметре 84 нм (в) и чистая ZB-структура при диаметре 110 нм (г) [37]

В работах [33, 38] показано, что если свободная поверхностная энергия боковых граней WZ-ННК будет меньше, чем свободная энергия граней ZB, то фаза WZ энергетически выгодна и преобладает при достаточно высоких значениях химического потенциала капли

$$\Delta\mu > \Delta\mu_c = \frac{\psi_{WZ}}{1 - \left(\frac{F_s^{WZ}}{F_s^{ZB}}\right)^2}. \quad (2)$$

В последнем выражении F_s^{WZ} и F_s^{ZB} есть эффективные поверхностные энергии зародышей WZ и ZB фаз, соответственно. Величина ψ_{WZ} представляет собой разность объемных энергий образования кристаллов WZ и ZB структур [33, 38]. Чем меньше отношение $\frac{F_s^{WZ}}{F_s^{ZB}}$, тем ниже пороговое значение химического потенциала $\Delta\mu_c$, необходимое для образования НК фазы WZ.

Образование НК из пара возможно только при условии, что изменение энергии Гиббса в этом процессе отрицательно ($\Delta G_{PT} < 0$). Для того, чтобы рост гексагональной структуры был энергетически выгоден по сравнению с объемной CUB-фазой, требуется выполнение условия $\Delta G_{PT} < \Delta G_{CUB}$. Данные условия определяют диапазон радиусов, отвечающих преимущественному формированию политипных НК [31]:

$$R_{\min} = \frac{2\tau}{\left(\frac{\Delta\mu}{\psi_{HEX}} - \alpha_{PT}\right)} R_0 < R < \frac{2(1-\tau)}{\alpha_{PT}} R_0 \equiv R_c. \quad (3)$$

В выражении (3) параметр $\alpha_{PT} = \psi_{PT} / \psi_{HEX}$ по физическому смыслу есть коэффициент гексагональности [9], в первом приближении равный отношению слоев HEX-ориентации к общему числу слоев (ψ_{PT} представляет собой разность химических потенциалов политипа и CUB-фазы). Очевидно, значения коэффициента гексагональности для CUB- и HEX-фазы таковы: $\alpha_{CUB} = 0$ и $\alpha_{HEX} = 1$. Коэффициент поверхностной энергии $\tau = \alpha_{PT} / \alpha_{CUB}$ есть отношение поверхностной энергии боко-

вых граней политипного и кубического ННК ($\tau_{\text{CUB}} = 1$), а характерный радиус

$$R_0 = \frac{\alpha_{\text{CUB}} \Omega_S}{\psi_{\text{HEX}}}.$$

Критический радиус R_C перехода от CUB-фазы к политипной фазе в термодинамической модели не зависит от условий роста и определяется только значениями коэффициентов τ , α_{PT} и характерным радиусом R_0 . Переход возможен только в случае $\tau < 1$, когда имеется выигрыш в поверхностной энергии, компенсирующий разность объемных энергий образования.

Выражение (3) представляет собой ни что иное, как уравнение для минимального радиуса ННК (1), полученное на основе эффекта Гиббса-Томсона, но учитывающее характеристики боковой поверхности кристалла. Следовательно, рассматриваемая перестройка кристаллической структуры ННК соответствует переходу к фазе с меньшими значениями энергии связи, приходящейся на один атом, по сравнению макроскопической фазой.

Оценки показывают, что характерный радиус R_0 перехода от кубической к гексагональной фазе для ННК некоторых соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ и Si составляет: GaAs 18–25 нм, GaP 27–43 нм, InAs 33–50 нм, InP 15–21 нм, InSb 20 нм, Si 14–21 нм. Однако представленное в модели [9, 31] рассмотрение объемного и поверхностного вкладов в свободную энергию образования ННК, как сказано в [31], приводит к наличию критического радиуса R_C перехода от CUB-фазы к HEX-фазе или политипу, который на порядок меньше экспериментально наблюдаемых значений (например, менее 10 нм для GaAs).

Понятно, что одного достижения значений критического радиуса R_0 , как считается в работах [9, 31, 38], недостаточно для перехода от CUB к HEX-фазе ННК. Необходимо выполнение и других условий, при которых возможно образование гексагональной фазы (WZ-структуры) ННК GaAs. Так, избыток Ga в капле катализатора, при котором формируются ННК вюрцитной структуры, способствует понижению свободной поверхностной энергии α_L капли (для сравнения: у Au $\alpha_L = 0.91 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$, у Ga $\alpha_L = 0.65 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$). Понижение α_L должно приводить к уменьшению величины угла смачивания θ . Тогда при достаточном содержании

Ga в капле (26 % (вес.) и более), существенно понижающем α_L и величину угла смачивания θ , определяемого уравнением Юнга, условие роста НК GaAs может оказаться невыполнимым, а сам рост - невозможным, поскольку зарождение слоев от ТЛ будет энергетически невыгодно в сравнении с нуклеацией на фронте под каплей вдали от ТЛ. Образующиеся ступени не смогут поглощаться и будут скапливаться перед трехфазной линией, образуя искривленную ступенчатую поверхность фронта кристаллизации.

Кроме того, с ростом химического потенциала (что, аналогично повышению внутреннего давления жидкости бесконечно больших размеров) капель катализатора при уменьшении их размера до величин 50-70 нм и менее следует ожидать кристаллизации НК твердого раствора с содержанием избытка Ga. Как сказано выше, действие давления благоприятствует образованию фазы (твердой или жидкой) с меньшим удельным объемом или большей плотностью. При этом экспериментально определенная плотность GaAs стехиометрического состава равна $(5.3180 \pm 0.0003) \cdot 10^3$ кг·м⁻³, при избытке As она уменьшается до (5.3157 ± 0.0003) кг·м⁻³, а при избытке Ga увеличивается. Удельный объем, занимаемый атомом в твердой фазе GaAs при избытке Ga, будет меньше, чем при стехиометрическом составе соединения.

В пределах области гомогенности твердого раствора при избытке Ga, обладающего значительно меньшей электроотрицательностью, чем As (1.6 и 2.0, соответственно [39, 40]), будут изменяться как период решетки GaAs (точнее, твердого раствора на его основе), так и величина эффективного заряда ионов, а следовательно, и доля ионной составляющей связи. Для ионной связи соответствующая ионная формула имеет вид: Ga³⁺As³⁻. Так, период решетки GaAs при температуре 308 К изменяется от 0.565300 нм (стехиометрический состав) до 0.565298 нм (избыток Ga), а концентрация электронов увеличивается от $5.0 \cdot 10^{21}$ до $2.9 \cdot 10^{21}$ м⁻³. Возрастание доли ионной составляющей связи в скапливающихся перед ТЛ ступенях может приводить к возникновению дополнительных кулоновских сил притяжения между соседними плоскостями (111), построенными из атомов разного

сорта, и отталкиванию между плотноупакованными плоскостями (110), построенными из равного количества атомов Ga и As.

В результате, в режиме роста, при котором ступени, образованные под каплей и подошедшие к периферии фронта кристаллизации, не могут поглощаться ТЛ, на фронте за счет дополнительного кулоновского взаимодействия может начаться перестройка атомов GaAs в двойниковую структуру. Двойниковая структура в фазах с решеткой сфалерита дополнительно стабилизируется силами кулоновского взаимодействия, поскольку в такой структуре анионы и катионы строго симметрично располагаются относительно плоскости двойникования, в отличие от кубической структуры, при которой не все атомы Ga и As расположены друг относительно друга симметрично (рис. 12). При этом у ступеней (слоев) GaAs WZ-структуры в перпендикулярном к плоскости роста (обычно A(0001) или B(0001)) направлении (т. е. в тангенциальном направлении) понижается свободная поверхностная энергия α_S в сравнении с кубическим сфалеритным ZB-кристаллом. При этом, в соответствии с (2) понижается пороговое значение химического потенциала $\Delta\mu_C$, необходимое для образования НК фазы WZ. Другими словами, возникающий на фронте кристаллизации эффект формирования WZ-структуры GaAs, имеющего стабильную объемную кубической фазу типа ZB, приводит к образованию ступеней, для которых свободная поверхностная энергия $\alpha_S(WZ) < \alpha_S(ZB)$ [40].

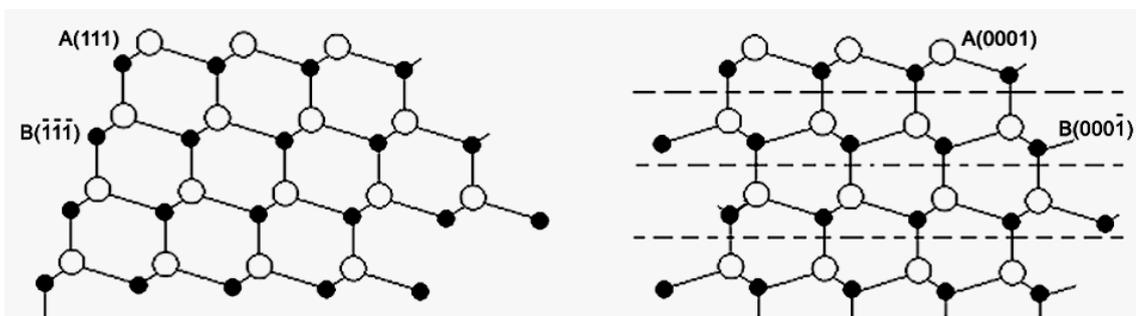


Рис. 12. Преобразование структуры сфалерита (слева) в структуру вюртцита (справа). Пунктирными линиями обозначены плоскости двойникования

Простейшее объяснение меньшей величины свободной поверхностной энергии α_S гексагональных НК дано Дубровским в работе [31]. В случае кубиче-

ского кристалла боковая поверхность обычно состоит из шести эквивалентных граней (110) или (211), в случае гексагональной фазы боковая поверхность ограничена шестью гранями ($1\bar{1}00$) или ($11\bar{2}0$). Подсчет числа оборванных связей (рис. 13), приходящихся на один монослой, в плоскости, перпендикулярной поверхности (111), дает значение $4/3$ для кубической фазы и 1 для гексагональной фазы ($\alpha_s(\text{ZB})=1.5 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$, $\alpha_s(\text{WZ})\approx 1.3 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$) [31].

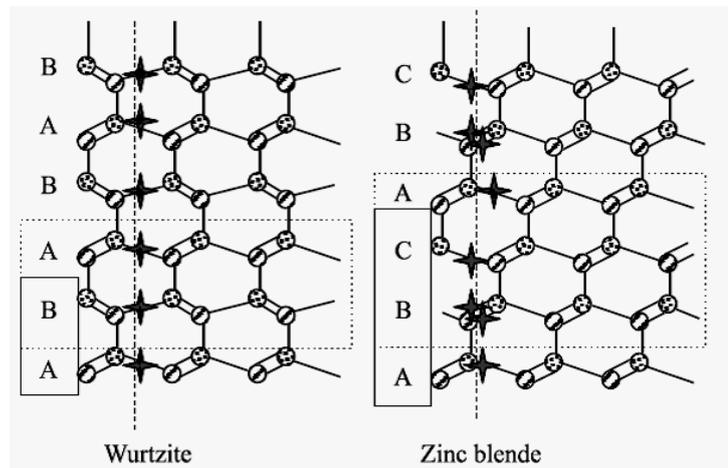


Рис. 13. Структура вюрцитного и кубического НК A_3B_5 (вид сбоку).

Звездочками показаны оборванные связи на боковых гранях.

Число оборванных связей равно 1 на монослой для НК НХХ и $4/3$ для НК СУВ [31]

Косвенным свидетельством того, что ионная составляющая связи может приводить к возникновению дополнительных сил притяжения между соседними плоскостями (111) и отталкивания между плотноупакованными плоскостями (110), является появление у ряда соединений $A^{III}B^V$ плоскостей скола (110) наряду с плоскостями (111) [41]. В подтверждение того, что увеличение доли ионной связи в НК соединений $A^{III}B^V$ способствует формированию вюрцитной структуры свидетельствует также наличие стабильной гексагональной фазы у НК нитридных соединений, таких как AlN, GaN, InN, характеризующихся наибольшей долей ионной составляющей связи [40].

Таким образом, при $\phi > \theta$, высоком пересыщении в каплях катализатора и их малых размерах на фронте кристаллизации изменяется интенсивность движения атомов и расстояние между ними, что приводит к изменению интенсивности и ха-

рактера сил связи в решетке сложного полупроводника, при этом создаются условия для кристаллизации ННК GaAs в гексагональной структуре вюрцита. Для формирования WZ-фазы на фронте кристаллизации (111) ННК GaAs под каплей в режимах, не способствующих кристаллизации ZB-фазы, требуется выполнение нескольких условий:

- наличие относительно малой величины свободной поверхностной энергии α_L капли катализатора для обеспечения смачивающего режима каталитического роста НК;
- наличие высокого пересыщения в капле катализатора, определяющего высокую величину химического потенциала капли $\Delta\mu_{SL}$ для уменьшения угла смачивания θ ННК;
- наличие малых размеров жидкофазных капель катализатора, способствующих повышению величины химического потенциала атомов в капле, что аналогично повышению внутреннего давления жидкости бесконечно больших размеров. Малые размеры капли (менее 50 нм) благоприятствуют кристаллизации твердого раствора GaAs, обогащенного Ga (т.е. фазы с меньшим удельным объемом) [41] и обеспечивают увеличение вклада линейного натяжения в условия равновесия капли для возрастания угла ϕ [9].

Образование WZ-фазы ННК GaAs, обладающей меньшей величиной поверхностной составляющей свободной энергии, свидетельствует об уменьшении по модулю энергии связи на атом при переходе к образцам малых размеров.

Поскольку гексагональные структуры соединений $A^{III}B^V$ представляют собой, по существу, новые материалы, которые могут привести к открытию новых эффектов, свойств и применений, контроль кристаллической фазы в процессе выращивания в настоящее время рассматривается как одна из главных задач на пути практического использования полупроводниковых ННК.

Размерная зависимость кристаллографического направления роста

С середины 60-х известно, что Si-нанопроволоки, выращенные химическим осаждением из газовой фазы с Au-катализатором и диаметром крупнее, чем 100

нм, имеют тенденцию расти в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$. Кроме того, в литературе также описан рост ННК в направлениях $\langle 110 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ и редко в направлении $\langle 100 \rangle$ [1, 7, 9].

Шмидт Ф. с сотр. [42] впервые обнаружили, что ННК Si, выращенные эпитаксией на Si(100)-подложках в ПЖК-процессе, при переходе через диаметр примерно в 20 нм изменяют кристаллографическое направление роста с $\langle 111 \rangle$ на $\langle 110 \rangle$. ННК выращивались сверхвысоковакуумным химическим осаждением из паровой фазы с использованием разбавленного SiH_4 как прекурсора. Au служило как катализатор, который был нанесен при комнатной температуре в виде пленки толщиной 0,3 нм и отожженный при 673 К в течении $6 \cdot 10^2$ с. Рост происходил при температуре 673 К и парциальном давлении SiH_4 10 Па.

На рис. 14 а показано, взятое из работы [42], типичное РЭМ-изображение подложки с тремя различными типами выращенных ННК (вид сверху).

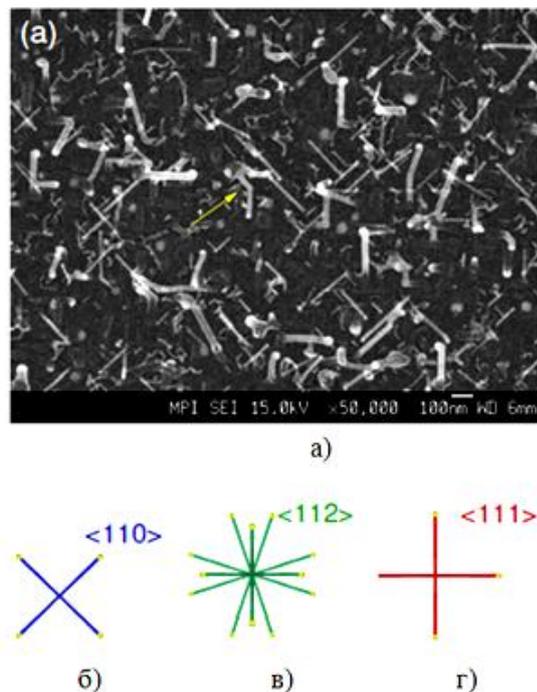


Рис. 14. СЭМ-изображение (вид сверху) ННК Si, выращенных на кремневой подложке с кристаллографической ориентацией (100) (а) и схематическое изображение (вид сверху) направления: $\langle 110 \rangle$ ННК, выращенных на подложке (100) (б), соответствующей ориентации подложки, изображенной в (а); $\langle 112 \rangle$ ННК, выращенных на подложке (100) (в), также ориентированной как в (а); $\langle 111 \rangle$ ННК, выращенных на подложке (100) (г), также ориентированной как в (а) [42]

Первый, точечный тип: ННК наклонены под углом $\pm 18.4^\circ$ к горизонтальной или вертикальной оси (рис. 14 б). Как схематично показано на рис. 14 в, эти кристаллы однозначно соответствуют ориентации $\langle 112 \rangle$. ННК Si с кристаллографическим направлением $\langle 110 \rangle$ представляет собой вторую группу идентифицированных кристаллов. Они вырастают под углом $\pm 45^\circ$ к горизонтальному расположению изображенной оси (рис. 14 б). Более того, можно непосредственно оценить, что их диаметр сравнительно мал. Третий тип наблюдаемых ННК схематично показан на рис. 14 в и 14 г. Кристаллы этого типа могут быть ориентированы в одном из двух направлений $\langle 211 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$.

Для лучшего понимания пространственной ориентации нанопроволок, схема 3-х мерного изображения направлений роста ННК показана на рис. 15. Здесь, части а и в рис. 15 показывают четыре возможных направления роста $\langle 110 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$ соответственно. На рис. 15 б показаны 12 возможных направлений роста в направлении $\langle 112 \rangle$.

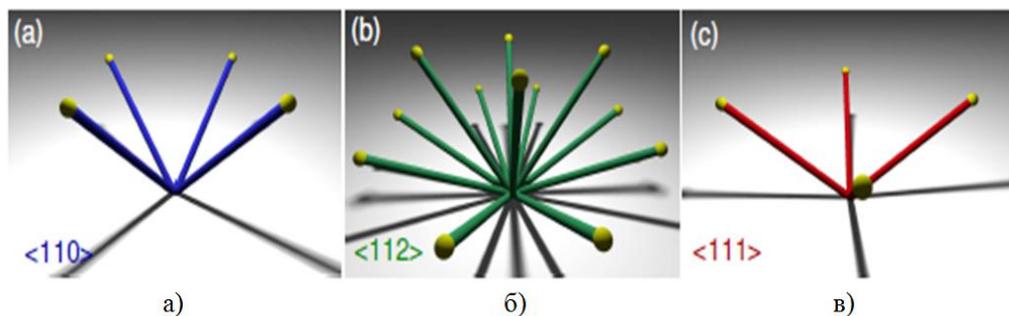


Рис. 15. Схематическое изображение ННК с кристаллографической ориентацией: $\langle 110 \rangle$, выращенных на подложке (100) (а), $\langle 112 \rangle$, выращенных на подложке (100) (б) и $\langle 111 \rangle$, выращенных на подложке (100) (в). Визуальное направление $\langle 111 \rangle$ [42]

Результирующее распределение размера нанопроволок по направлениям $\langle 110 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ приведено на рис. 16. На нем можно увидеть, что для диаметров, меньших, чем 20 нм, предпочтительна ось $\langle 110 \rangle$. Тогда как для диаметров, больших, чем 30 нм, доминирующим становится направление $\langle 111 \rangle$.

Обнаруженную размерную зависимость направления роста ННК авторы объясняют различным вкладом в термодинамику процесса свободной поверхностной энергии боковых граней ННК различной кристаллографической ориентации и вкладом свободной межфазной энергии границы кристалл/жидкость.

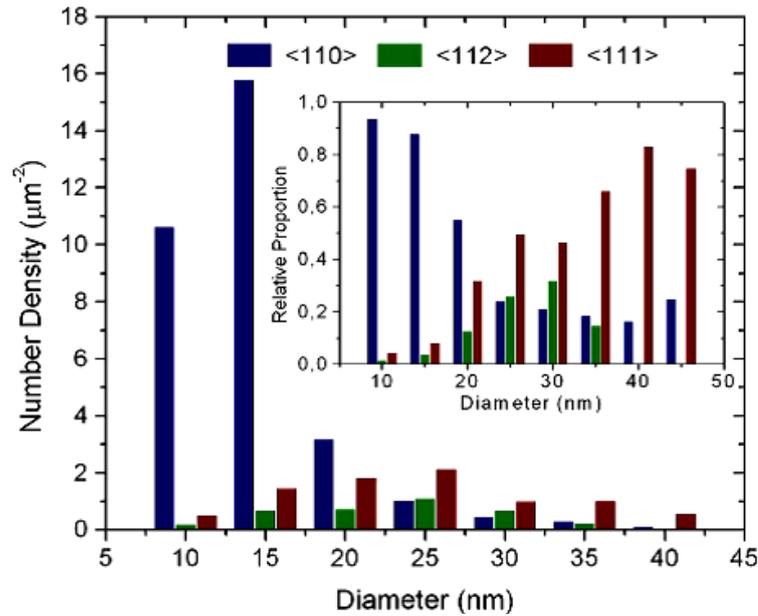


Рис. 16. Поверхностная плотность ННК Si разных диаметров для различных Кристаллографических направлений роста. Соотношение плотностей с различными направлениями роста (вставка) [42]

Поскольку средняя поверхностная энергия α_S боковых граней ННК, растущих в направлении $\langle 110 \rangle$, меньше, чем аналогичная величина для ННК, выращиваемых в направлении $\langle 111 \rangle$ с наиболее плотной упаковкой атомов, а свободная межфазная энергия α_{SL} границы кристалл/жидкость, представляющая собой грань $\langle 111 \rangle$, меньше, чем энергия грани ориентации $\langle 110 \rangle$, суммарный их вклад f на графике размерной зависимости дает точку пересечения r_c при диаметре ~ 20 нм (рис. 17).

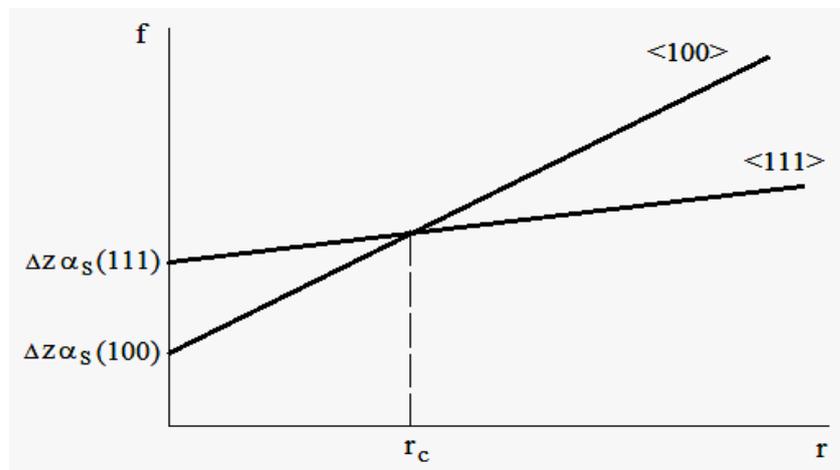


Рис. 17. Схема свободной энергии, приходящейся на единицу длины трехфазной линии, как функции радиуса ННК для двух ориентаций $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Параметр $\Delta z \approx 1$ нм - толщина границы кристалл/газ [42]

С уменьшением размера вклад боковой поверхности в минимизацию суммарной свободной поверхностной энергии ННК растёт, и при диаметрах менее 20 нм термодинамически выгоднее становится рост ННК в направлении $\langle 110 \rangle$, а при диаметрах более 20-30 нм - в направлении $\langle 111 \rangle$.

Таким образом, из анализа результатов работы [42, 44] можно сделать вывод, что размерно-зависимое повышение химического потенциала ННК дает дополнительную энергию для самопроизвольного уменьшения плотности упаковки атомов в направлении роста для того, чтобы достичь минимума свободной энергии боковой поверхности.

Поверхностная миграция катализатора

Хэнон с сотр. [37], Кодамбака с соавт. [44], Херткок и др. [45] и Кавашима с сотр. [46] изучали миграцию Au в процессе роста ННК в системе Si-Au, а выращивание нанопроволок производили в сверхвысоковакуумном просвечивающем электронном микроскопе (Hitachi UHV H-9000), либо в камере микроскопа на медленных электронах (LEEM) путём нанесения на подложку Si(111) двух монослоев Au и роста ННК из смеси $\text{SiH}_4/\text{Si}_4\text{H}_6$ при давлении $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре 703-873 К. Изучение процесса роста ННК Si в сверхвысоком вакууме с участием каталитических частиц Au [47, 48] показывает, что на тонких кристаллах наблюдается миграция атомов Au из малых капель катализатора в более крупные как на плоской поверхности подложки, так и с вершины одного кристалла на вершину другого, расположенного рядом.

Наблюдения в LEEM показали, что нагрев плёнки Au до 873 К приводит к образованию ансамбля разноразмерных наночастиц, а поверхность между каплями обладает структурой, характерной для грани Si(111) с одним монослоем Au. Оказалось, что при заданной температуре атомы Au быстро мигрируют по Si-поверхности из капель малых размеров в более крупные, и этот процесс (так называемое «оствальдовское созревание») происходит за 2-3 минуты. Аналогичное явление коалесценции наблюдалось и на поверхности подложки между растуши-

ми ННК. Было сделано предположение, а впоследствии экспериментально установлено, что боковая поверхность кристаллов Si покрыта примерно одним монослоем Au (рис. 18).

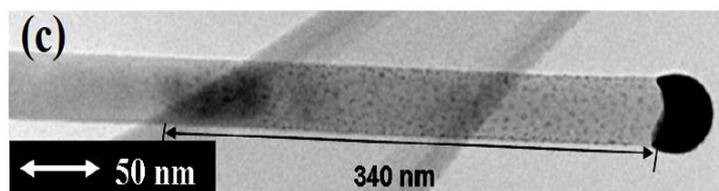


Рис. 18. ПЭМ-изображение ННК Si с каталитической частицей Au на вершине. Показана область длиной 340 нм, где виден монослой атомов Au на боковой поверхности кристалла [49]

Следовательно, по мере роста проволоки объем капли на её вершине должен уменьшаться, поскольку атомы мигрируют по боковой поверхности. При этом диаметр ННК будет непрерывно сокращаться вплоть до полного прекращения роста, когда израсходуется весь катализатор из капли. Ясно также, что чем меньше диаметр исходной капли, тем быстрее произойдет остановка роста. Указанный эффект (рис. 19) отчетливо наблюдался в работе [44].

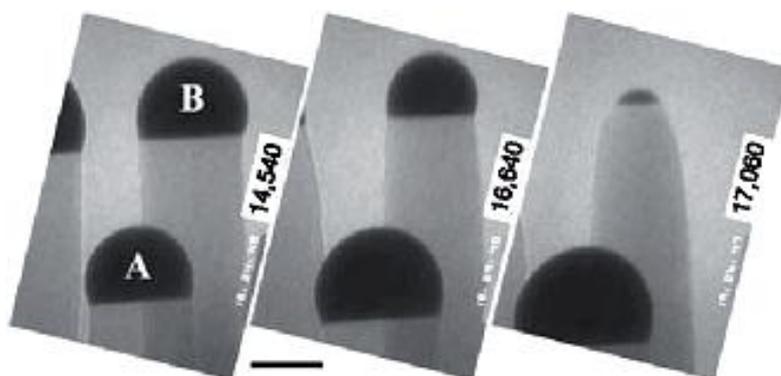


Рис. 19. Покадровые снимки роста ННК Si в сверхвысоковакуумном электронном микроскопе при 928 К. Цифры на снимках показывают время роста в секундах, масштабный штрих – 50 нм [44]

Результатом поверхностной миграции атомов Au является формирование пары ННК с противоположной конусностью. Эксперименты *in-situ* в электронном микроскопе позволили детально исследовать кинетику изменения поперечных размеров нанокристаллов. На рис. 19 приведены три последовательных снимка, свидетельствующие об уменьшении поперечного размера капли «В» при одно-

временном увеличении радиуса капли «А» на соседнем ННК. Выросшие ННК Si были не цилиндрическими, а конусообразными, причём самые тонкие (у основания) конусы имели меньшую высоту, и капли на их вершинах отсутствовали. Таким образом, бесконечно длинный ННК из капли данного размера вырастить невозможно (рис. 20). Механизмом миграции, очевидно, является поверхностная диффузия Au. По оценкам авторов работы [49] при коэффициенте диффузии атомов Au на Si(111)-подложке $D_{dif}=10^{-12}$ м²·с⁻¹ в течение $3 \cdot 10^2$ с радиус области распространения мигрирующих атомов составит 17 мкм.

Обнаруженное явление может быть связано с действием эффекта Гиббса-Томсона [50]. Давление насыщенного пара атомов Au над изогнутой поверхностью капель катализатора роста ННК малых размеров больше, чем над изогнутой поверхностью больших капель. Под влиянием этой разности давлений пар в виде конденсирующихся атомов Au движется по направлению к большим каплям - уходит оттуда, где его давление больше, и приходит туда, где его давление меньше. Чтобы вблизи своей поверхности поддерживать давление, малая капля на вершине ННК должна все время испаряться, а в больших каплях соседних кристаллов пар из атомов Au должен все время конденсироваться. Вследствие этого объем малых капель катализатора в процессе роста ННК будет уменьшаться, а больших - увеличиваться, выравнивая значения химического потенциала между ними [51].

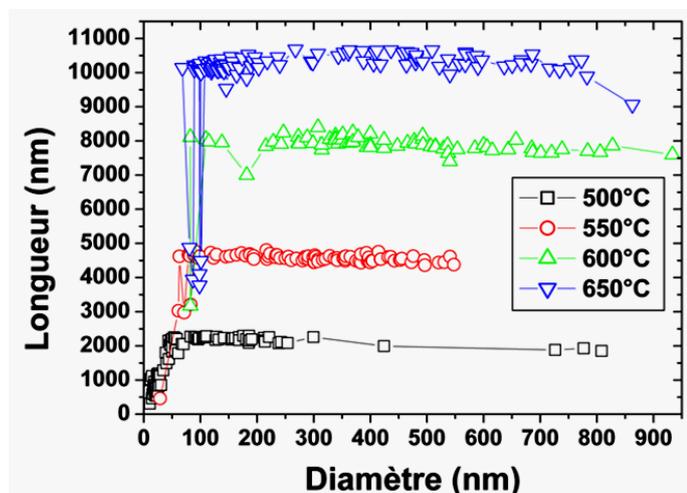
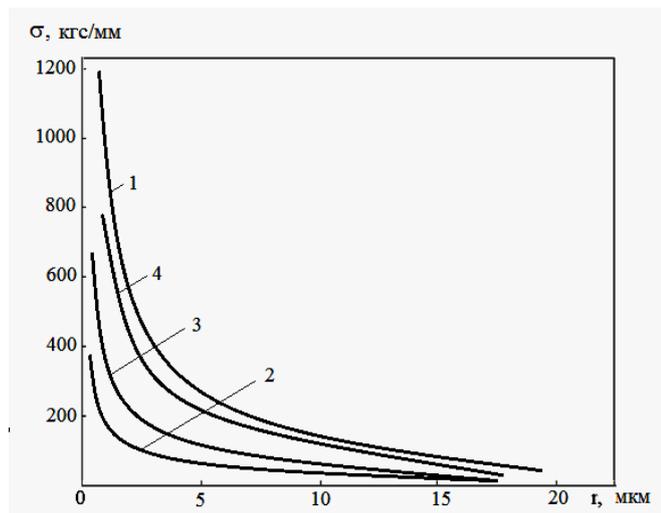


Рис. 20. Соотношение между длиной и диаметром ННК Si, выращенных в течение 15 мин при различных температурах и давлении SiH_4 $P_{\text{SiH}_4} = 8$ Па [27]

Таким образом, эпитаксиальный ПЖК-рост ННК Si в условиях сверхвысокого вакуума связан с определенными фундаментальными ограничениями, обусловленными наличием градиента химического потенциала, связанного с разностью кривизны поверхности малых капель катализатора. Под действием этого градиента вдоль боковой поверхности ННК осуществляется массоперенос, обусловленный высокой миграционной способностью атомов Au. Вместе с тем известно, что при обычной газофазной эпитаксии в отсутствие радиального роста ННК растут цилиндрическими, а атомарное Au на их боковых поверхностях отсутствует. По-видимому, даже небольших количеств O₂ в ростовой камере достаточно, чтобы окислить поверхность Si и эффективно заблокировать передвижение атомов Au по поверхности SiO₂.

Прочность и совершенство кристаллической структуры

В настоящее время накоплен значительный материал об особой прочности ННК в сравнении с обычными нитями и волокнами (под прочностью здесь понимается напряжение начала пластической деформации). Еще Бережковой [52] в 1969 г. было показано, что человечество приблизилось к возможности получить материал с прочностью σ , близкой к теоретической. Например, обычное техническое железо выдерживает, не разрушаясь, усилие в $8,0 \cdot 10^7$ Па, самая лучшая конструкционная сталь - $(3,0-3,5) \cdot 10^8$ Па, а ННК Fe - $1,34 \cdot 10^9$ Па. При этом предел упругой деформации ННК достигает 3 %, что близко к теоретическим значениям "идеального" кристалла. Аномальная прочность кристаллических нитей определяется как объемными, так и поверхностными факторами. Во всех случаях ННК, обладающие совершенной структурой и поверхностью, достигают рекордных величин прочности (ННК W - $1,32 \cdot 10^9$ Па, ННК Si - $0,86 \cdot 10^9$ Па, ННК Al₂O₃ - $1,54 \cdot 10^9$ Па, ННК C (графита) - $2,45 \cdot 10^9$ Па и т.п.). Однако высокие значения прочности характерны только для кристаллов с малыми поперечными размерами. Так, в среднем, при уменьшении радиуса ННК с 7-10 мкм до 0,5-1,0 мкм их прочность возрастает в 25-50 раз (рис. 21).



1 - Fe, 2 - Cu, 3 - Ni, 4 - Co [53]

Рис. 21. Зависимость прочности ННК некоторых металлов от их радиуса

Аномалия механического поведения ННК, резкое увеличение прочности σ с уменьшением диаметра ННК объясняется ростом совершенства структуры кристаллов при уменьшении их поперечных размеров. Данный факт был экспериментально подтвержден методом травления кристаллов: в местах выхода дислокаций обнаруживаются так называемые «ямки» (плоскости) травления. Наблюдается рост числа дислокаций с увеличением диаметра ННК. Число дислокаций в металлических кристаллах, диаметр которых более 5 мкм, может достигать от нескольких единиц до нескольких сотен. При увеличении поперечных размеров выше 10 мкм вероятность нахождения дислокаций в кристаллах резко возрастает. Меняется и характер распределения ямок травления: появляются скопления ямок, они группируются и образуют, в конце концов, сплошные линии.

Причин высокого совершенства структуры ННК несколько. Во-первых, отсутствие в методе ПЖК контакта кристаллизующего вещества со стенками формообразователя или тигля, как в других известных способах выращивания кристаллов [25], способствует обеспечению совершенства структуры образующихся ННК. Во-вторых, поскольку капля катализатора ограничивает под собой размеры ростовой площадки и обеспечивает рост нитей с большим аспектным отношением длина/диаметр в направлениях, соответствующих малым кристаллографическим индексам, субмикро- и наномасштабные размеры кристаллизационной площадки под каплей катализатора и кристаллографические направления роста ННК $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, например Si, способствуют выводу на начальной стадии роста из объема

кристалла возникающих или прорастающих из подложки дислокаций, располагающихся под углом к оси роста (для Si(111) $19,5^\circ$) (рис. 22 и 23).

Дислокации выходят из кристалла в его основании на боковую поверхность. Чем тоньше кристалл, тем эффективнее из него выходят дислокации и обеспечивается совершенство структуры основной части кристалла. Именно по этой причине наблюдается размерная зависимость прочности ННК. В отличие от ННК, быстрый выход дислокаций из объема массивного материала, в том числе и из протяженных эпитаксиальных пленок, затруднен и практически невозможен.

В-третьих, капля катализатора контролирует последовательную, упорядоченную генерацию ступеней от ТЛ одновременно по всему периметру смачивания. Если представить, что на одном участке периметра смачивания будет происходить выделение кристаллических слоев более быстрыми темпами в сравнении с другими участками, то это приведет к увеличению длины ТЛ и отдалению формы капли от идеальной сферической, связанной с минимальной свободной поверхностной энергией α_{GL} . Возрастание площади поверхности капли приведет к возрастанию свободной энергии границы жидкость/пар. Процесс энергетически невыгодный. Поэтому на данном участке ТЛ за счет уменьшения выделения избыточной энергии капель при ее сфероидизации на вершине ННК кристаллизация будет заторможена до выравнивания скоростей отложения слоев по всему контуру, что обеспечивает моноцентрический режим нуклеации. При моноцентрическом росте достигается последовательная генерация ступеней ТЛ, что является залогом высокого совершенства структуры ННК.

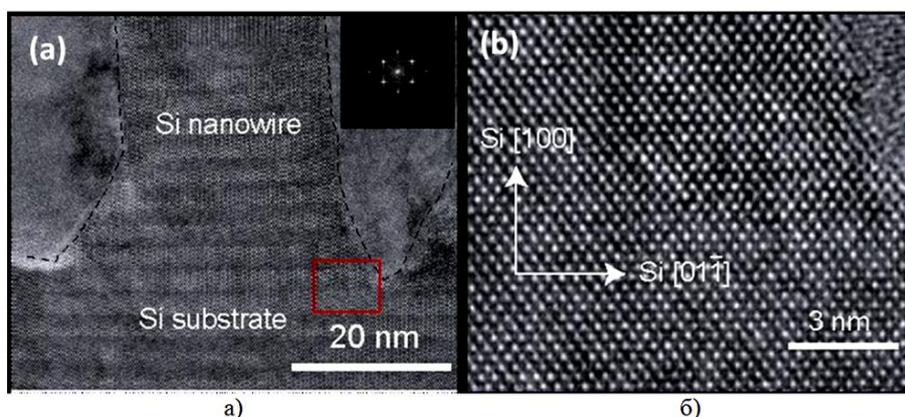


Рис. 22. ПЭМ-изображение ННК Si кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$, выращенного на кремниевой подложке $\{100\}$ темплатным методом, (а) и его увеличенное изображение (б) [54]

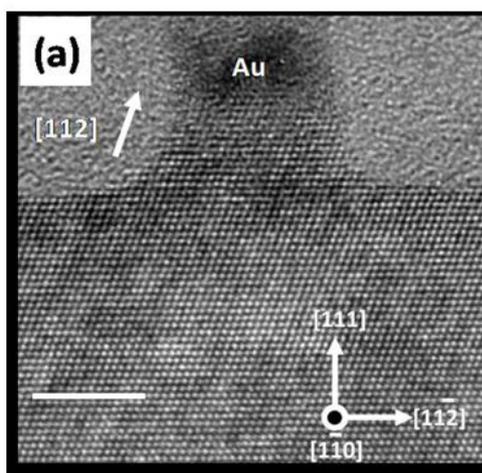


Рис. 23. ПЭМ-изображение ННК Si диаметром 4 нм, высотой 6.5 нм и кристаллографической ориентацией $\langle 111 \rangle$, выращенного на кремниевой подложке $\{111\}$ темплатным методом [54]

Наряду с выходом дислокаций из кристалла в его основании высокое аспектное отношение и малые размеры кристаллизационных площадок наномасштабных ННК позволяют обеспечить эффективную релаксацию напряжений, возникающих в объеме нанопроволочного материала, что дает возможность создавать аксиальные гетероструктуры. ННК являются весьма перспективными объектами для формирования бездислокационных (когерентных) не напряженных гетероструктур (рис. 24).

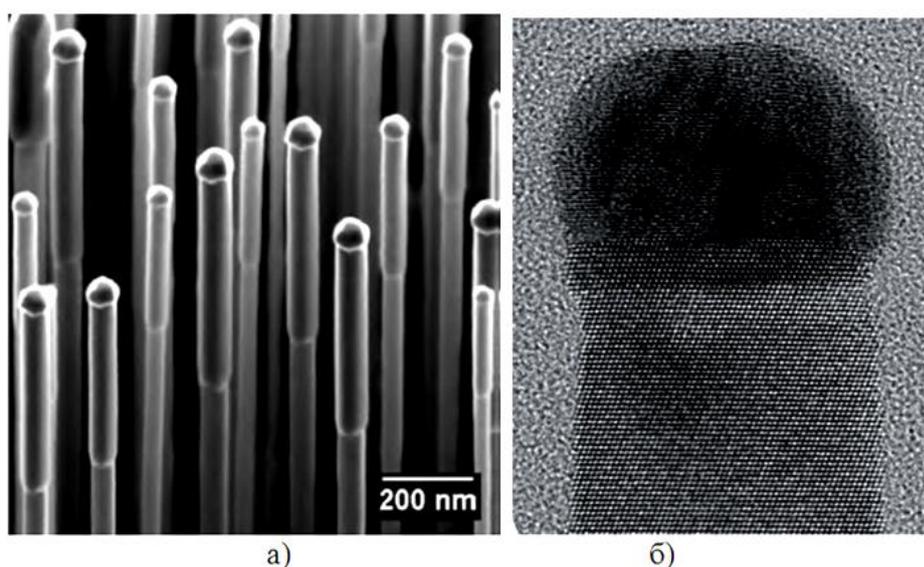


Рис. 24. РЭМ-фотография ННК гетероструктуры InSb-InAs $\langle 111 \rangle$, выращенные на подложке InAs(111)В [9] (а) и ПЭМ-изображение (JEOL 3000F (300 кВ)) гетероструктуры Si-Ge $\langle 111 \rangle$ диаметром 16 нм [55] (б)

Аксиальные гетероструктуры ННК, в которых кристаллический материал изменяется в направлении роста, получают как обычно с участием каталитических частиц. Эффективная релаксация напряжений, наблюдающаяся в тонких ННК, позволяет выращивать комбинации материалов с некогерентными решетками.

Известно, что структура твердых тел в приконтактных областях существенно зависит от кристаллографических и энергетических особенностей контактирующих плоскостей. Эпитаксиальный контакт между фазами энергетически наиболее выгоден. При несоответствии параметров кристаллических решеток соседних фаз в объеме наращиваемого компонента накапливаются упругие напряжения, энергия которых увеличивается с ростом толщины слоя этого компонента. При достижении некоторой критической толщины h_c сплошной слой разрушается и на границе раздела образуется сетка дислокаций несоответствия. В ННК малого диаметра межфазные упругие напряжения могут легко аккомодировать. Это задерживает образование дислокаций несоответствия в гетероструктурном материале и позволяет технически увеличивать размеры запрещенной зоны. При этом запрещенная зона в энергетическом спектре полупроводника может настраиваться (изменяться) локально вдоль длины нанокристалла, давая совершенно новые, альтернативные подходы к оптимизации приборных устройств, например, позволяя формировать туннельно-барьерные и квантово-ограниченные структуры ННК.

Расчет критической толщины h_c формирования дислокаций несоответствия в гетероструктурных ННК осевого типа в зависимости от радиуса r кристалла и рассогласования решеток ε_0 был проведен в работе [56]. Полученные результаты можно сформулировать следующим образом [9]:

- для заданного рассогласования ε_0 критическая толщина h_c увеличивается при уменьшении радиуса ННК;
- при $r \rightarrow \infty$ значение h_c переходит в критическую толщину для двумерных пленок;
- критическая толщина обращается в бесконечность при некотором критическом радиусе $r_c(\varepsilon_0)$, уменьшающемся при увеличении ε_0 .

Последний результат означает, что при данном значении ε_0 существует критический радиус ННК, ниже которого возможно выращивание когерентных слоев бесконечной толщины.

Теоретические кривые на рис. 25 описывают эффект возрастания критической толщины h_c в результате релаксации упругих напряжений на боковой поверхности ННК.

В целом изменение прочностных свойств ННК, достигающее теоретических пределов и обусловленное затруднениями в зарождении и развитии дислокаций или же больших остаточных напряжений в специфических одномерных нанокристаллических материалах, требует более глубокого изучения. Важной проблемой является использование релаксационных, демпфирующих свойств ННК и их прочности при циклических нагрузках. Исследования должны включать изучение амплитудной зависимости внутреннего трения, изгибную жесткость ННК, зависимость микротвердости, модуля упругости и коэффициента Пуассона от поперечных размеров кристаллов и от условий их синтеза.

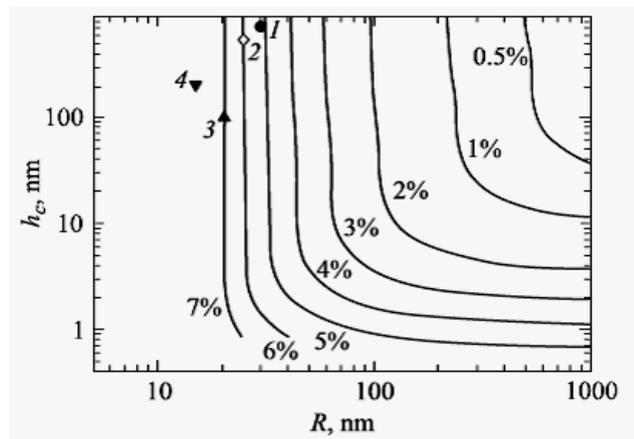


Рис. 25. Зависимость критической толщины наращиваемого слоя от радиуса ННК для различных значений ε_0 — расчет для 60-градусных дислокаций и простой кубической решетки.

Вертикальные асимптоты соответствуют критическому радиусу, а горизонтальные — соответствующим критическим толщинам для двумерных слоев. Точки — характеристики когерентных гетероструктур (1, 3, 4) и гетероструктур с дислокациями (2) в кристаллах, выращенных при $\varepsilon_0 = 0.9\%$ (1), 3.2% (3), 3.7% (4) и 7.0% (2). Данные работы [56].

Модификация периода решетки

Переход от массивных кристаллов к ННК сопровождается изменением периода кристаллической решетки. В работах группы ученых под руководством Климовской [57, 58] рентгеноструктурными методами было обнаружено, что субмикронные ННК Si образуют кубическую решетку с параметром меньшим, чем параметр решетки объемного Si. Для объемного (массивного) Si параметр решетки λ составляет $(5.4307 \pm 0.0005) \text{ \AA}$, в то время как для ННК Si радиусом 400 нм $\lambda = (5.4303 \pm 0.0005) \text{ \AA}$, а для ННК Si радиусом 150 нм $\lambda = (5.4278 \pm 0.0005) \text{ \AA}$. Как видим, уменьшение радиуса кристаллов от 400 до 150 нм приводит к уменьшению периода решетки Si на 0.05 %. Природу обнаруженного размерного эффекта авторы связывают с влиянием поверхности на объемные свойства ННК: с уменьшением размеров кристаллов за счет дополнительного давления, приводящего к сжатию, уменьшаются средние расстояния между атомами и уменьшается период решетки. Помимо ННК методом электронной дифракции было установлено уменьшение параметра решетки на 0.3 % в наночастицах Au диаметром 2.5-14 нм, уменьшение параметра решетки на 1.5 % при изменении диаметра наночастиц Al с 20 до 6 нм [59], в частицах Ag диаметром 3.1 нм и Pt диаметром 3.8 нм параметр решетки уменьшается на 0.7 % и на 0.5 % соответственно по сравнению с массивными образцами [60] и многих др. Для объяснения наблюдаемого уменьшения параметра решетки использовалась широко распространенная концепция влияния сжимающего давления Лапласа, создаваемого поверхностным натяжением. Но, если бы лапласовское давление, действительно, сжимало наночастицы, то сжатие всегда бы приводило к уменьшению периода решетки. Однако, во-первых, в некоторых случаях наблюдается не уменьшение, а увеличение параметра решетки нанокристаллических частиц, и, во-вторых, с уменьшением размера наночастиц давление должно возрастать, что для большинства металлов должно было бы приводить к повышению температуры плавления. При этом вопреки последнему обстоятельству практически наблюдается уменьшение температуры плавления наночастиц независимо от знака изменения объема при плавлении.

Следовательно, учитывая то, что давление Лапласа не вызывает сжатия тел и не может быть причиной уменьшения параметров решетки, уменьшение межплоскостного расстояния в направлении, перпендикулярном поверхности, в наночастицах по сравнению с массивным веществом можно объяснить асимметричностью действия сил межатомного взаимодействия на приповерхностные атомы в отличие от атомов, находящихся в объеме вещества, что приводит к сдвиговым деформациям и уменьшению расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности. Изменение параметра решетки заметно в пределах пяти-шести атомных плоскостей с характерным размером 1-3 нм. Причиной уменьшения межплоскостных расстояний в ННК является уменьшение числа атомов, составляющих эти структуры. Поскольку поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, а уменьшение периода решетки приводит к увеличению плотности упаковки атомов, то можно сделать вывод, что размерная зависимость периода кристаллической решетки ННК является следствием понижения свободной поверхностной энергии наночастиц. Понижение периода решетки с уменьшением поперечного размера является спецификой ННК и требует дальнейшего изучения.

Заключение. Изучение размерных эффектов в ННК оказалось необычайно плодотворной областью и охватило значительную часть термодинамики квазиодномерных нанокристаллов. На основании анализа результатов экспериментальных и теоретических исследований термодинамики роста ННК можно утверждать, что для поперечных размеров кристаллов, не превышающих радиусов корреляции с каким-либо физическим или химическим параметром (величиной капиллярной постоянной; критическим радиусом капли катализатора, при котором пересыщение кристаллизуемого материала обращается в нуль; радиусом кривизны линии трехфазного контакта, при котором энергия образования круглых зародышей под каплей оказывается меньше энергии образования усеченных зародышей, примыкающих к ТЛ; размером зародыша кристаллической фазы; критическим поперечным размером, при котором вклад боковой поверхности в минимизацию суммарной свободной поверхностной энергии ННК преобладает над вкла-

дом свободной межфазной энергии границы кристалл/жидкость и др.), проявляются размерные эффекты.

Можно утверждать, что влияние геометрического фактора на рост ННК сводится к одному - минимизации свободной поверхностной энергии границ раздела фаз: пар, жидкость, кристалл. Очевидно, для наномасштабных ННК характерно самопроизвольное уменьшение плотности упаковки атомов или совершенства кристаллической структуры, т.е. определенное повышение объемной энергии Гиббса, для того, чтобы достичь минимума свободной поверхностной энергии.

Таким образом, подводя итог, можно заключить, что с уменьшением характерных размеров капель катализатора в термодинамике роста ННК проявляются такие размерные эффекты, в результате которых осуществляется переход к фазовым и структурным состояниям, отвечающим минимальным значениям свободной поверхностной энергии, пониженным равновесным концентрациям или повышенным температурам, что соответствует меньшей энергии химической связи, приходящейся на один атом, в нанобъектах по сравнению с массивными веществами.

Список литературы

1. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука. 1977. 304 с.
2. In situ etching for control over axial and radial III-V nanowire growth rates using HBr / A. Berg [et. al.] // Nanotechnology. 2014. V. 25. P.505601.
3. Combining Axial and Radial Nanowire Heterostructures: Radial Esaki Diodes and Tunnel Field-Effect Transistors / A.W. Dey [et. al.] // Nano Lett. 2013. V.13. P. 5919-5924.
4. Controlling the Abruptness of Axial Heterojunctions in III-V Nanowires: Beyond the Reservoir Effect / K.A. Dick [et. al.] // Nano Lett. 2012.V. 12. P. 3200-3206.
5. Atomic-Scale Variability and Control of III-V Nanowire Growth Kinetics / Y.-C. Chou [et. al.] // Science. 2014. V. 343. P. 281-284.

6. Comparison of the device physics principles of planar and radial p-np-n junction nanorod solar cells / В.М. Kayes, Т. J. Watson // *J. Appl. Phys.* 2005. V.97. P. 114302.
7. Небольсин В.А., Щетинин А.А. Рост нитевидных кристаллов. Воронеж: ВГУ.2003. 620 с.
8. One-dimensional nanostructures: chemistry, physics & applications / С. М. Lieber // *Solid State Commun.* 1998. V. 107. P. 607-616.
9. Dubrovskii V. G. Nucleation Theory and Growth Nanostructures. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin. 2014. 601 p.
10. Ultrasmall Single-Crystal Indium Antimonide Nanowires / X. Yang, G. Wang, P. Slattery, J. Z. Zhang, Y. Li. // *J. Cryst. Growth & Design.* 2010. V.10. P. 2479-2482.
11. Ag-assisted CBE growth of ordered InSb nanowire arrays. *Nanotechnology* / A. T. Vogel, J. Boor, J. V. Wittemann, S. L. Mensah, P. Werner, V. Schmidt // *J. Cryst. Growth & Design.* 2011. V. 11. P. 1896-1900.
12. Semiconductor nanowire: what's next? / P. Yang, R. Yan, M. Fardy // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P.1529-1536.
13. A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane / G.A. Bootsma, H.J. Gassen // *J. Cryst. Growth.* 1971. V. 10. P. 223-234.
14. Fundamental aspects of VLS growth / E.I. Givargizov // *J. Cryst. Growth.* 1975. V.31. P. 20-30.
15. Замчий А.О. Синтез кремнийсодержащих структур методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой // Дисс. канд. физ.-мат. наук, Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск, 2015. 150 с.
16. InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8 % Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit / J. Wallentin [et. al.] // *Science.* 2013. V. 339. 1057-10160.
17. Krogstrup P. Dynamical Theory and Experiments on GaAs Nanowire Growth for Photovoltaic Applications // PhD thesis. N. Bohr Institute University of Copenhagen, Denmark. 2013. 96 p.

18. Effect of the electronic structure of metal solvents on silicon whisker growth / V. A. Nebol'sin, M. A. Zavalishin, E. V. Zotova, A. N. Korneeva, V. P. Gorshunova // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. No.1. P. 1-6.
19. Capillary stability of vapor-liquid-solid crystallization processes and their comparison to Czochralski and Stepanov growth methods / V. A. Nebol'sin, D. B. Suyatin, A.I. Dunaev, A. F. Tatarenkov // *J. Cryst. Growth.* 2017. V. 463. P.46-53.
20. Role of Surface Energy in the Vapor–Liquid–Solid Growth of Silicon / V.A.Nebol'sin, A. A. Shchetinin. // *Inorg. Mater.* 2003. V. 39. P. 899-903.
21. Key features of the phase size effect in a metal-silicon disperse system during nanowhisker growth / V.A. Nebol'sin, A.I. Dunaev, S.S.Shmakova, A.Yu. Vorob'ev, E.V. Bogdanovich // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51.No9. P. 855-861. [*Неорган. матер.*, 51, 9, 931-937 (2015)].
22. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst / Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele // *Nature nanotechnol.* 2006. V.1. P.186-189.
23. Аммер С.А., Постников В.С.. Нитевидные кристаллы. Воронеж: ВПИ. 1974. 284 с.
24. Madsen M.H. Indium Arsenide Nanowires: Fabrication, Characterization, and Biological Applications // PhD thesis. University of Copenhagen, Copenhagen, 2012. 120 p.
25. Устойчивость процесса кристаллизации из расплава при капиллярном формообразовании / В.А. Татарченко, Е.А. Бренер. // *Изв. АН СССР, Сер. физ.* 1976. Т.40. № 7. С. 1456-1467.
26. Study of the effect of gas pressure and catalyst droplets number density on silicon nanowires growth, tapering, and gold coverage / W. H. Chen, R. Larde, E. Cadel, T. Xu, B. Grandidier, J. P. Nys, D. Stiévenard, P. Pareige. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 084902.
27. Florian D. Nanofils de Silicium: De´pôt chimique en phase vapeur assiste´ par catalyseurs me´talliques et pre´mices d'integ´ration //Doctor. dissert., University of Grenoble, Grenoble. 2009. 221 p.
28. Wacaser B. Nanoscale Crystal Growth: The importance of interfaces and phase boundaries // Doctor. dissert. Lund University, Sweden, 2000. 68 p.

29. Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: Наука. 1967. 371 с.
30. Wurtzite–zincblende superlattices in InAs nanowires using a supply interruption method / J. Bolinsson, P. Caroff, B. Mand , K. A. Dick // *Nanotechnol.* 2011. V. 22. P. 509901.
31. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения / В.Г. Дубровский, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов // *ФТП.* 2009. V.43. P. 1585.[V. G. Dubrovskii, G. E.Tsyrlin, V. M. Ustinov. *Semiconduct.*, 43, 1585 (2009)].
32. Metal solvent droplet stability in silicon whisker growth / V. A. Nebol'sin, D. B.Suyatin, E. V. Zotova, S. S. Shmakova. *Inorg. Mater.*, 2012. V.48. P. 861-866.
33. Why Does Wurtzite Form in Nanowires of III-V Zinc Blende Semiconductors / F. Glas, J.C. Harmand, J. Patriarche // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V.99. P. 146101.
34. Gold Particles for Growth of Semiconductor Nanowires. Licentiate Thesis / M. Messing. // Box 118 S-221 00 Lund Universitet, Sweden. 2009. 44 p.
35. Капельный механизм роста нитевидных кристаллов из газовой фазы / В.А. Небольсин, А.А. Долгачев, А.И. Дунаев, М.А. Завалишин // *Сб. докл. I Межд. форума по нанотехнологиям " Роснанотех-08". Т.1. М. 2008. С.76-78.*
36. Sawtooth Faceting in Silicon Nanowires / F.M. Ross, J. Tersoff, M.C. Reuter // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. P.146104.
37. The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires / J.B. Hannon, S. Kodambaka, F.M. Ross, R.M. Tromp. *Nature.* 2006. V. 440. P. 69-71.
38. Физические следствия эквивалентности условий стационарного роста нитевидных нанокристаллов и нуклеации на тройной линии / В.Г. Дубровский // *Письма в ЖТФ.* 2011.Т. 2. С. 1-11.
39. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Советское радио. 1968. 268 с.
40. Strong Schottky barrier reduction at Au-catalyst/GaAs-nanowire interfaces by electric dipole formation and Fermi-level unpinning / D.B. Suyatin, V. Jain, V.A. Nebol'sin [et. al.] // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3221.

41. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников. М.: Металлургия. 1988. 546 с.
42. Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires / V. Schmidt, S. Senz, U. Gosele // *Nano Lett.* 2005. V. 5. P. 931-935.
43. Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires / V. Schmidt, J.V. Wittemann, U. Gosele // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 361-388.
44. Control of Si nanowire growth by oxygen / S. Kodambaka, J.B. Hannon, R.M. Tromp, F.M. Ross // *Nano Lett.* 2006. V. 6. P. 1292-1296.
45. Control of gold surface diffusion on Si nanowires / M.I. Hertog, J.L. Rouvriere, F. Dhalluin, P.J. Desre, P. Gentile, P. Ferret, F. Oehler, T. Baron // *Nano Lett.* 2008.V. 8. P. 1544-1555.
46. Control of surface migration of gold particles on Si nanowires / T. Kawashima, T. Mizutani, T. Nakagawa, H. Torii, T. Saitoh, K. Komori, M. Fuji // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P.362-366.
47. V. A. Nebol'sin, D. B.Suyatin, E. V. Zotova, S. S. Shmakova. *Inorg. Mater.*, 48, 861 (2012).
- 48 Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth / Y.-J. Xing, Z.-H. Xi, Z.-Q. Xue, D.-P. Yu. // *Chin. Phys. Lett.* 2003. V.20. P.1689-1691.
49. Impact of ammonia on the electrical properties of p-type Si nanowire arrays / C.B. Li, K. Usami, T. Muraki, H.Mizuta, Oda S. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V.93.P. 041917.
50. Variation in Silicon Whisker Radius during Unsteady-State Growth / Nebol'sin V. A., Shchetinin A.A., Natarova E.I. // *Inorgan. Mater.*1998. T. 34. № 2. P. 87-89.
51. Selective growth of silica nanowires in silicon catalysed by Pt thin film / P.K. Sekhar, S.N. Sambandam, D.K.Sood, S. Bhansali // *Nanotechnol.* 2006. V. 17. P. 4606.
52. Г.В. Бережкова Нитевидные кристаллы. М.: Наука. 1969. 160 с.
53. Сыркин В.Г. Материалы будущего. О нитевидных кристаллах металлов. М.: Наука. 1990. 192 с.
54. Zhang Z. Epitaxial Semiconductor Nanostructure Growth with Templates // *Doctoral. dissert., Martin-Luther-Universitat Halle-Wittenberg, Germane, 2010. 128 p.*

55. A Story Told by a Single Nanowire: Optical Properties of Wurtzite GaAs / L. Ahtapodov [et. al.] // Nano Lett. 2012. V. 12. P.6090.

56. Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires // F. Glas / Phys. Rev. B. 2006. V.74. P. 121 302.

57. Рентгеноскопическое исследование субмикронных нитевидных кристаллов кремния n-типа / А.И. Климовская, Р.И. Байцар, И.П. Островский // Известия АН СССР. Сер. физич. 1980. V. 57. P. 210-212.

58. Wire-like submicron crystals a natural heterostructure / A. I. Klimovsky, I.V. Prokopenko, I.P. Ostrovskii // J. Phys. Condens. Matter. 2001.V.13. P. 5923-5930.

59. Variation de la maille cristalline de petits cristaux d'or par effet de taille / C. Solliard, P. Buffat. // J. Phys. Collog. 1977. V.38. P. 167-170.

60. On the determination of a lattice contraction in very small silver particles / H.J. Wasserman, J.S. Vermaak // Surf. Sci. 1970. V. 22. 164-172.

References

1. Givargizov E.I. Growth of filamentous and lamellar crystals from the vapor. M.: Science. 1977. 304 p.

2. In situ etching for control over axial and radial III-V nanowire growth rates using HBr / A. Berg [et. al.] // Nanotechnology. 2014. V. 25. P.505601.

3. Combining Axial and Radial Nanowire Heterostructures: Radial Esaki Diodes and Tunnel Field-Effect Transistors / A.W. Dey [et. al.] // Nano Lett. 2013. V.13. P. 5919-5924.

4. Controlling the Abruptness of Axial Heterojunctions in III–V Nanowires: Beyond the Reservoir Effect / K.A. Dick [et. al.] // Nano Lett. 2012.V. 12. P. 3200-3206.

5. Atomic-Scale Variability and Control of III-V Nanowire Growth Kinetics / Y.-C. Chou [et. al.] // Science. 2014. V. 343. P. 281-284.

6. Comparison of the device physics principles of planar and radial p-np-n junction nanorod solar cells / B.M. Kayes, T. J. Watson // J. Appl. Phys. 2005. V.97. P. 114302.

7. Nebolsin V.A., Shchetinin A.A. The growth of whiskers. Voronezh: VSTU. 2003. 620 p.
8. One-dimensional nanostructures: chemistry, physics & applications / C. M. Lieber // Solid State Commun. 1998. V. 107. P. 607-616.
9. Dubrovskii V. G. Nucleation Theory and Growth Nanostructures. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin. 2014. 601 p.
10. Ultrasmall Single-Crystal Indium Antimonide Nanowires / X. Yang, G. Wang, P. Slattery, J. Z. Zhang, Y. Li. // J. Cryst. Growth & Design. 2010. V.10. P. 2479-2482.
11. Ag-assisted CBE growth of ordered InSb nanowire arrays. Nanotechnology / A. T. Vogel, J. Boor, J. V. Wittemann, S. L. Mensah, P. Werner, V. Schmidt // J. Cryst. Growth & Design. 2011. V. 11. P. 1896-1900.
12. Semiconductor nanowire: what's next? / P. Yang, R. Yan, M. Fardy // Nano Lett. 2010. V. 10. P.1529-1536.
13. A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane / G.A. Bootsma, H.J. Gassen // J. Cryst. Growth. 1971. V. 10. P. 223-234.
14. Fundamental aspects of VLS growth / E.I. Givargizov // J. Cryst. Growth. 1975. V.31. P.20-30.
15. Zamchiy A.O. Synthesis of Silicon-Containing Structures by Gas-Jet Chemical Deposition with Activation by Electron-Beam Plasma // Diss. Cand. fiz.-mat. Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, 2015. 150 p.
16. InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8 % Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit / J. Wallentin [et. al.] // Science. 2013. V. 339. 1057-10160.
17. Krogstrup P. Dynamical Theory and Experiments on GaAs Nanowire Growth for Photovoltaic Applications // PhD thesis. N. Bohr Institute University of Copenhagen, Denmark. 2013. 96 p.
18. Effect of the electronic structure of metal solvents on silicon whisker growth / V. A. Nebol'sin, M. A. Zavalishin, E. V. Zotova, A. N. Korneeva, V. P. Gorshunova // Inorg. Mater. 2012. V. 48. No.1. P. 1-6.

19. Capillary stability of vapor-liquid-solid crystallization processes and their comparison to Czochralski and Stepanov growth methods / V. A. Nebol'sin, D. B. Suyatin, A.I. Dunaev, A. F. Tatarenkov // *J. Cryst. Growth*. 2017. V. 463. P.46-53.

20. Role of Surface Energy in the Vapor–Liquid–Solid Growth of Silicon / V.A.Nebol'sin, A. A. Shchetinin. // *Inorg. Mater.* 2003. V. 39. P. 899-903 [*Неорган. матер.*, 39, 1050 (2003)].

21. Key features of the phase size effect in a metal-silicon disperse system during nanowhisker growth / V.A. Nebol'sin, A.I. Dunaev, S.S.Shmakova, A.Yu. Vorob'ev, E.V. Bogdanovich // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51.No.9. P. 855-861.

22. Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst / Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele // *Nature nanotechnol.* 2006. V.1. P.186-189.

23. Ammer S.A., Postnikov V.S . Threadlike crystals. Voronezh: VPI. 1974. 284 c.(in Russian).

24. M.H. Madsen Indium Arsenide Nanowires: Fabrication, Characterization, and Biological Applications // PhD thesis. University of Copenhagen, Copenhagen, 2012. 120 p.

25. Stability of the crystallization process from the melt during capillary shaping / V.A. Tatarchenko, E.A. Brenner // *Izv. Academy of Sciences of the USSR, ser. fiz.* 1976. T.40. No. 7. C. 1456-1467.

26. Study of the effect of gas pressure and catalyst droplets number density on silicon nanowires growth, tapering, and gold coverage / W. H. Chen, R. Larde, E. Cadel, T. Xu, B. Grandidier, J. P. Nys, D. Stiévenard, P. Pareige // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 084902.

27. Florian D. Nanofils de Silicium: De´pôt chimique en phase vapeur assiste´ par catalyseurs me´talliques et pre´mices d'integ´ration //Doctor. dissert., University of Grenoble, Grenoble. 2009. 221p.

28. Nanoscale Crystal Growth: The importance of interfaces and phase boundaries /B. Wacaser // Doctor. dissert. Lund University, Sweden, 2000. 68 p.

29. Glazov V.M., Zemskov V.S. Physicochemical bases of doping of semiconductors. M.: Science. 1967. 371 p. .(in Russian).

30. Wurtzite–zincblende superlattices in InAs nanowires using a supply interruption method / J. Bolinsson, P. Caroff, B. Mand , K. A. Dick // *Nanotechnol.* 2011. V. 22. P. 509901.
31. Semiconductor filamentary nanocrystals: synthesis, properties, applications / V.G. Dubrovsky, G.E. Tsyrlin, V.M. Ustinov // *FIP.* 2009. V.43. P. 1585 [V. G. Dubrovskii, G. E. Tsyrlin, V. M. Ustinov. *Semiconduct.*, 43, 1585 (2009)].
32. Metal solvent droplet stability in silicon whisker growth / V. A. Nebol'sin, D. B.Suyatin, E. V. Zotova, S. S. Shmakova. *Inorg. Mater.*, 2012. V.48. P. 861-866.
33. Why Does Wurtzite Form in Nanowires of III-V Zinc Blende Semiconductors / F. Glas, J.C. Harmand, J. Patriarche // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V.99. P. 146101.
34. Gold Particles for Growth of Semiconductor Nanowires. Licentiate Thesis / M. Messing. // Box 118 S-221 00 Lund Universitet, Sweden. 2009. 44 p.
35. Droplet growth mechanism of whiskers from the gas phase / Nebolsin, A.A. Dolgachev, A.I. Dunaev, M.A. Zavalishin // *Sb. doc. I Int. forum on nanotechnologies "Rosnanotech-08".* V.1. M. 2008. P.76-78(in Russian).
36. Sawtooth Faceting in Silicon Nanowires / F.M. Ross, J. Tersoff, M.C. Reuter // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. P.146104.
37. The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires / J.B. Hannon, S. Kodambaka, F.M. Ross, R.M. Tromp. *Nature.* 2006. V. 440. P. 69-71.
38. Physical consequences of the equivalence of the conditions for the steady growth of filamentary nanocrystals and nucleation on a triple line / V.G. Dubrovsky // *Letters in ZhTF.* 2011. T. 2. pp. 1-11(in Russian).
39. Goryunova N.A. *Complex diamond-like semiconductors.* M.: Soviet. radio. 1968. 268 c.
40. Strong Schottky barrier reduction at Au-catalyst/GaAs-nanowire interfaces by electric dipole formation and Fermi-level unpinning / D.B. Suyatin, V. Jain, V.A. Nebol'sin [et. al.] // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3221.
41. Gorelik S.S., Dashevsky M.Ya. *Material science of semiconductors.* M.: Metallurgy. 1988. 546 c. (in Russian).

42. Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires / V. Schmidt, S. Senz, U. Gosele // *Nano Lett.* 2005. V. 5. P. 931-935.
43. Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires / V. Schmidt, J.V. Wittemann, U. Gosele // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 361-388.
44. Control of Si nanowire growth by oxygen / S. Kodambaka, J.B. Hannon, R.M. Tromp, F.M. Ross // *Nano Lett.* 2006. V. 6. P. 1292-1296.
45. Control of gold surface diffusion on Si nanowires / M.I. Hertog, J.L. Rouvriere, F. Dhalluin, P.J. Desre, P. Gentile, P. Ferret, F. Oehler, T. Baron // *Nano Lett.* 2008.V. 8. P. 1544-1555.
46. Control of surface migration of gold particles on Si nanowires / T. Kawashima, T.Mizutani, T. Nakagawa, H. Torii, T. Saitoh, K. Komori, M. Fujii // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P.362-366.
47. V. A. Nebol'sin, D. B.Suyatin, E. V. Zotova, S. S. Shmakova. *Inorg. Mater.*, 48, 861 (2012).
48. Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth / Y.-J. Xing, Z.-H. Xi, Z.-Q. Xue, D.-P. Yu. // *Chin. Phys. Lett.* 2003. V.20. P.1689-1691.
49. Impact of ammonia on the electrical properties of p-type Si nanowire arrays / C.B. Li, K. Usami, T. Muraki, H.Mizuta, Oda S. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V.93.P. 041917.
50. Variation in Silicon Whisker Radius during Unsteady-State Growth / Nebol'sin V.A., Shchetinin A.A., Natarova E.I. // *Inorgan. Mater.* 1998. T. 34. № 2. P. 87-89.
51. Selective growth of silica nanowires in silicon catalysed by Pt thin film / P.K. Sekhar, S.N. Sambandam, D.K.Sood, S. Bhansali // *Nanotechnol.* 2006. V. 17. P. 4606
52. G.V. Berezhkova *Filamentary crystals.* M.: Nauka. 1969. 160 c.
53. Syrkin V.G. *Materials of the future. On the filamentary crystals of metals.* M.: Science. 1990. 192 c. (in Russian).
54. Zhang Z. *Epitaxial Semiconductor Nanostructure Growth with Templates* // Doctoral. dissert., Martin-Luther-Universitat Halle-Wittenberg, Germane, 2010. 128 p.
55. A Story Told by a Single Nanowire: Optical Properties of Wurtzite GaAs / L. Ahtapodov [et. al.] // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P.6090.

56. Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires / F. Glas / Phys. Rev. B. 2006. V.74. P. 121 302.

57. X-ray inspection of submicron filamentary n-type silicon crystals / A.I. Klimovskaya, R.I. Baitsar, I.P. Ostrovsky // Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Ser. phys. 1980. V. 57. P. 210-212 (in Russian).

58. Wire-like submicron crystals a natural heterostructure / A. I. Klimovsky, I.V. Prokopenko, I.P. Ostrovskii // J. Phys. Condens. Matter. 2001.V.13. P. 5923-5930.

59. Variation de la maille cristalline de petits cristaux d'or par effet de taille / C. Solliard, P. Buffat. // J. Phys. Collog. 1977. V.38. P. 167-170.

60. On the determination of a lattice contraction in very small silver particles / H.J. Wasserman, J.S. Vermaak // Surf. Sci. 1970. V. 22. 164-172.

Небольсин Валерий Александрович – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

УДК 614.84

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПЕНИВАЮЩИХСЯ
СОСТАВОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ОБЪЕКТАХ
НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА**

О.В. Беззапонная¹, Е.В. Головина¹, А.Ю. Акулов¹, А.В. Калач², Е.В. Калач³

¹*Уральский институт ГПС МЧС России, Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22;*

²*Воронежский государственный технический университет, Россия, 394006, Воронеж, ул. 20 лет Октября, 84;*

³*Воронежский институт ГПС МЧС России, Россия, 394052, Воронеж, ул. Краснознаменная, 231.*

**Адрес для переписки: Калач Андрей Владимирович, e-mail: a_kalach@mail.ru*

В статье приведены результаты исследований вспучивающихся огнезащитных составов различной химической природы, полученных в инертной среде аргона и в окислительной среде воздуха методом синхронного термического анализа (Nietzsch STA 449 F5 Jupiter[®]). Установлено, что значения температур максимумов на кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТГ пиков) в окислительной среде смещены в область меньших значений температур. Скорость потери массы в окислительной среде на 6-15 % выше, чем в инертной, что свидетельствует о протекании не только процесса термодеструкции, но и термоокислительной деструкции компонентов интумесцентных композиций. Наибольшая скорость потери массы для всех анализируемых огнезащитных составов и соответственно наибольшая интенсивность процесса интумесценции с выделением газов и образованием пенококса наблюдается в интервале температур 300-410 °С. Самой высокой скоростью потери массы отличается огнезащитный состав, представляющий водно-дисперсную винилацетатную краску, что свидетельствует о выделении большого количества газов в ходе термоокислительной деструкции. Этот же материал отличается самым низким значением коксового остатка, являющегося показателем термостойкости пенококса. Предложены пути совершенствования анализируемых огнезащитных материалов

Ключевые слова: вспучивающиеся огнезащитные составы интумесцентного типа; металлические конструкции, синхронный термический анализ; горючесть; коксовый остаток; кислородный индекс; антипирены; стабилизация, армирование

THE IMPROVEMENT OF INTUMESCENT FLAME RETARDANTS FOR OBJECTS OF OIL AND GAS INDUSTRY

O. V. Bezzaponnaja¹, E. V. Golovina¹, A. Y. Akulov¹, A. V. Kalach², E. V. Kalach³

¹Ural Institute of state fire service of EMERCOM of Russia, Russia, 620062, Ekaterinburg, Mira St., 22

²Voronezh state technical University, Russia, 394006, Voronezh, street 20 years of October, 84;

³Voronezh Institute of state fire service of EMERCOM of Russia, Russia, 394052, Voronezh, ul. Krasnoznamennaya, 231

**Address for correspondence: Kalach Andrey, e-mail: a_kalach@mail.ru*

The article presents the research results of the intumescent flame retardants of different chemical nature, obtained in inert argon and oxidation air by the method of synchronous thermal analysis (Nietzsch TO 449 F5 Jupiter®). It is established that the temperature values of the maxima on the curves of differential thermogravimetry (DTG peaks) in an oxidizing atmosphere is displaced in area of smaller values of temperatures. The rate of loss of mass in an oxidizing atmosphere at 6-15% higher than in inert, which indicates the occurrence not only of the process of thermal destruction, but also thermo-oxidative degradation of the components of the intumescent compositions. The highest rate of mass loss for all the analyzed flame retardants and, respectively, the highest intensity of the process of intumescence with the release of gases and formation of foam coke is observed in the temperature range of 300-410 °C. The highest rate of weight loss of different flame retardant represents the water-dispersible vinyl acetate paint, indicating the release of large amounts of gases during thermal-oxidative degradation. This material has the lowest value of the coke residue, which is a measure of thermal resistance of foam coke. The ways of improving the analyzed flame retardant materials are suggested.

Keywords: intumescent flame retardants; metal construction; simultaneous thermal analysis; combustion; coke residue; the oxygen index; flame retardants; stabilization; reinforcement.

Введение. При строительстве объектов нефтегазового комплекса широко используются металлические конструкции (емкости для хранения нефтепродуктов, технологические трубопроводы, конструкции насосных и компрессорных цехов и др.), характеризующиеся высокой прочностью, долговечностью и относительной лёгкостью. Однако при воздействии высоких температур, развивающихся во время пожара, они деформируются, теряют устойчивость и несущую способность. При этом необходимо отметить, что объекты нефтегазового комплекса являются источником повышенной взрывопожароопасности, обусловленной добычей, обработкой и транспортировкой легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, а также взрывоопасных газов. Кроме этого, применение огнезащиты в нефтегазовом комплексе предъявляет к разрабатываемым огнезащитным материалам более строгие требования: обеспечение огнезащиты, как в условиях стандартного пожара, так и в условиях углеводородного пожара, обладание повышенной стойкостью к агрессивным средам (коррозионной устойчивостью) и воздействию атмосферных условий. В связи с этим, огнезащита металлических конструкций является одной из актуальных проблем повышения огнестойкости металлоконструкций и повышения пожарной безопасности защищаемых объектов в целом.

В последние годы вспучивающиеся (интумесцентные) материалы являются наиболее широко применяемыми огнезащитными средствами для металлических конструкций в различных отраслях промышленности благодаря высоким огнезащитным свойствам, долговечностью и относительной «экологичностью» (отсутствию выделения токсичных веществ при горении, лёгкость и скорость монтажа).

Явление вспучивания в процессе воздействия высоких температур происходит под действием одновременного вспенивания и карбонизации горячей полимерной системы. Образующийся пенококс имеет объём в 20-40 раз превышающий первоначальный объём покрытия и выполняет сразу несколько функций: выступает в качестве физического барьера, снижающего тепло- и массоперенос от газо-

вой фазы к поверхности металла, затрудняет поступление горючих газов, выделяющихся в ходе термодеструкции огнезащитного материала в пламенную зону и препятствует диффузии кислорода воздуха во внутренние слои пенококса для протекания нежелательных процессов окисления компонентов огнезащитной композиции.

Химические процессы, протекающие в ходе термоокислительной и термодеструкции огнезащитного материала, приводят к выделению инертных по отношению к горению газов (диоксида углерода, паров воды, азота), что способствует флегматизации горения и охлаждению нагретых слоёв материала. Кроме этого происходит ингибирование активных радикалов, образующихся при термоллизе состава за счёт взаимодействия с радикалами ингибиторов, присутствующими в составе. И самым эффективным фактором, приводящим к снижению температуры, как огнезащитного состава, так и защищаемой металлической конструкции, является эндотермический эффект последовательно и параллельно протекающих химических процессов и фазовых превращений, претерпеваемых огнезащитной композицией в ходе термодеструкции состава и образования пенококса. Чем больше суммарный эндотермический эффект протекающих процессов, тем эффективнее работает огнезащитный состав. Для образующегося пенококса важно, чтобы теплопроводность его была как можно ниже, а удельная теплоёмкость – выше. При образовании пенистого огнезащитного слоя теплопередача в сторону подложки уменьшается до 100 раз [1].

Для конструкций из стали без огнезащиты предел огнестойкости, как правило, не превышает 15 минут. С помощью современных огнезащитных тонкослойных покрытий можно повысить предел огнестойкости конструкции до 90 минут и более при толщине покрытия 4-5 мм [2]. Однако в соответствии с нормативными требованиями и практикой пожаротушения предел огнестойкости должен быть ещё выше (120 минут и более). В связи с этим перед исследователями стоят сложные задачи, как по совершенствованию существующих составов, так и разработке новых более эффективных огнезащитных композиций.

Основными путями повышения огнезащитной эффективности полимерных вспучивающихся составов являются: дополнительное введение в полимерную матрицу полимерной добавки, трансформирующейся при воздействии высоких температур в полимерные цепи полиариленов, после конденсации которых, образуется кокс [3], введение ингибиторов газофазных реакций горения [4], применение антипиренов, эффективность которых значительно увеличивается в результате образования активных частиц в широком интервале температур, совпадающего с температурами разложения большого числа полимеров [3-5], введение наполнителей (алюмосиликатов, графита), снижающих горючесть полимерной интумесцентной композиции [6-7], применение таких стабилизаторов, как силикаты [8-9], органосилоксаны и полиорганосилоксаны, при термолизе которых образуется керамическое покрытие [3], введение соединений, уменьшающих выход газообразных продуктов деструкции и направляющих процесс деструкции по пути образования кокса [10], применение добавок, влияющих на теплоемкость, теплопроводность, либо разлагающихся с поглощением тепла [3, 10], дополнительное армирование (стекловолокном, базальтовым волокном, муллитом-кремнезёмной ватой и др.) [11]. Однако поиск наиболее эффективной рецептуры для каждой конкретной огнезащитной композиции является индивидуальной и достаточно сложной задачей.

При совершенствовании огнезащитных материалов необходимо учитывать, что введение различных добавок, повышающих огнестойкость, зачастую приводит к снижению коэффициента вспучивания интумесцентной композиции.

Результаты исследований и их обсуждение

Целью данной работы является анализ огнезащитных составов интумесцентного типа различной химической природы и поиск возможных способов повышения их огнезащитной эффективности. Исследование образцов огнезащитных материалов проводили методом синхронного термического анализа (Nietzsch STA 449 F5 Jupiter[®]) в платиновых тиглях в интервале температур 25÷900 °С, со скоро-

стью нагрева 20 К/мин. Форма образца – диск диаметром 5 мм, толщина диска – 0,2 мм, масса образца – 5-6 мг.

В ходе комплексного термического анализа исследовались образцы огнезащитных материалов интумесцентного типа различной химической природы разных производителей: огнезащитный состав А1 представлял органоразбавляемую акриловую композицию, В2 – водно-дисперсную винилацетатную краску, Э3 – органоразбавляемую эпоксидную композицию, Д4 – краску на основе органического растворителя.

Термограммы анализируемых огнезащитных составов в инертной среде аргона и в атмосфере воздуха представлены на рис. 1-8. Результаты, полученные после обработки экспериментальных кривых с помощью программного обеспечения Proteus, представлены в табл. 1.

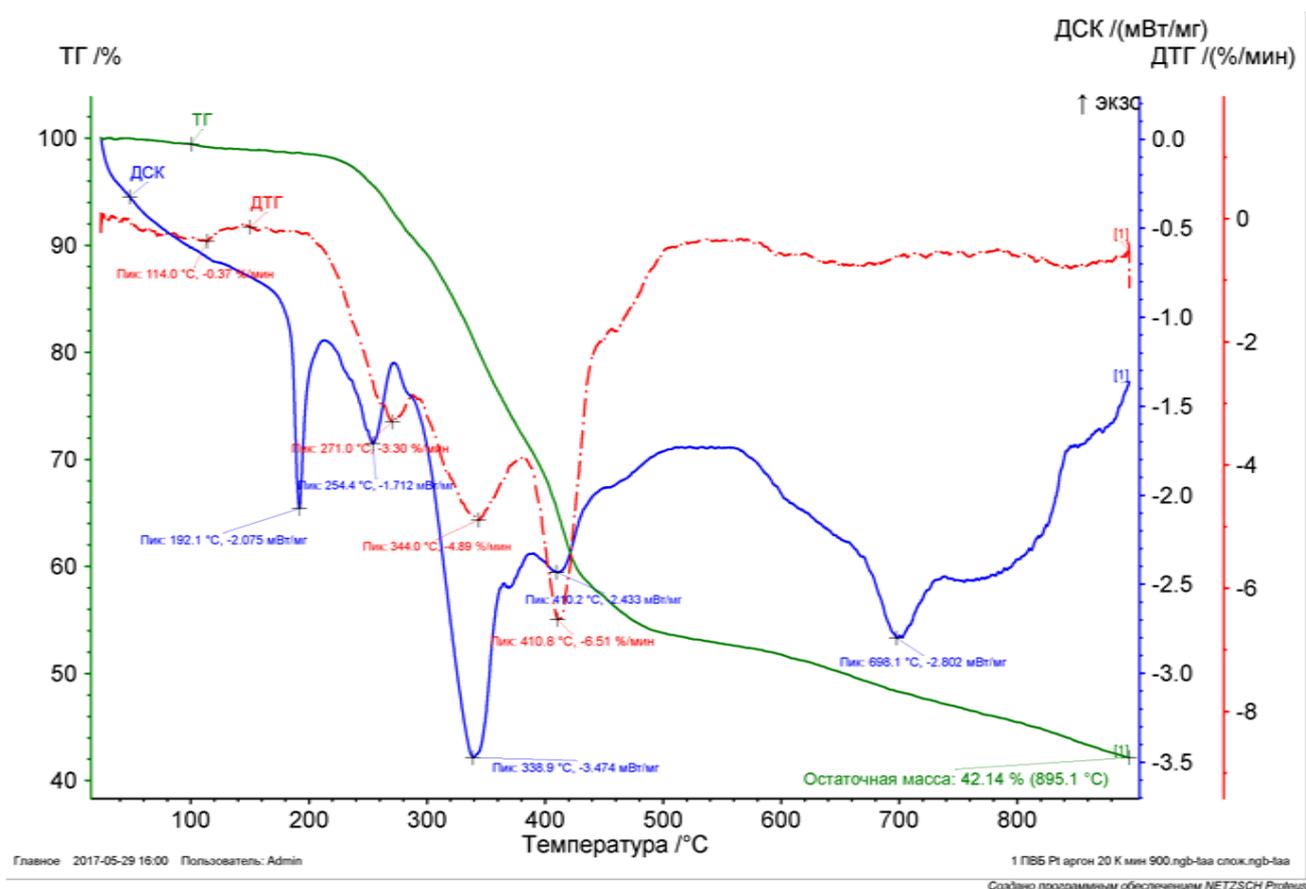


Рис. 1. Термограмма огнезащитного материала А1 в атмосфере аргона

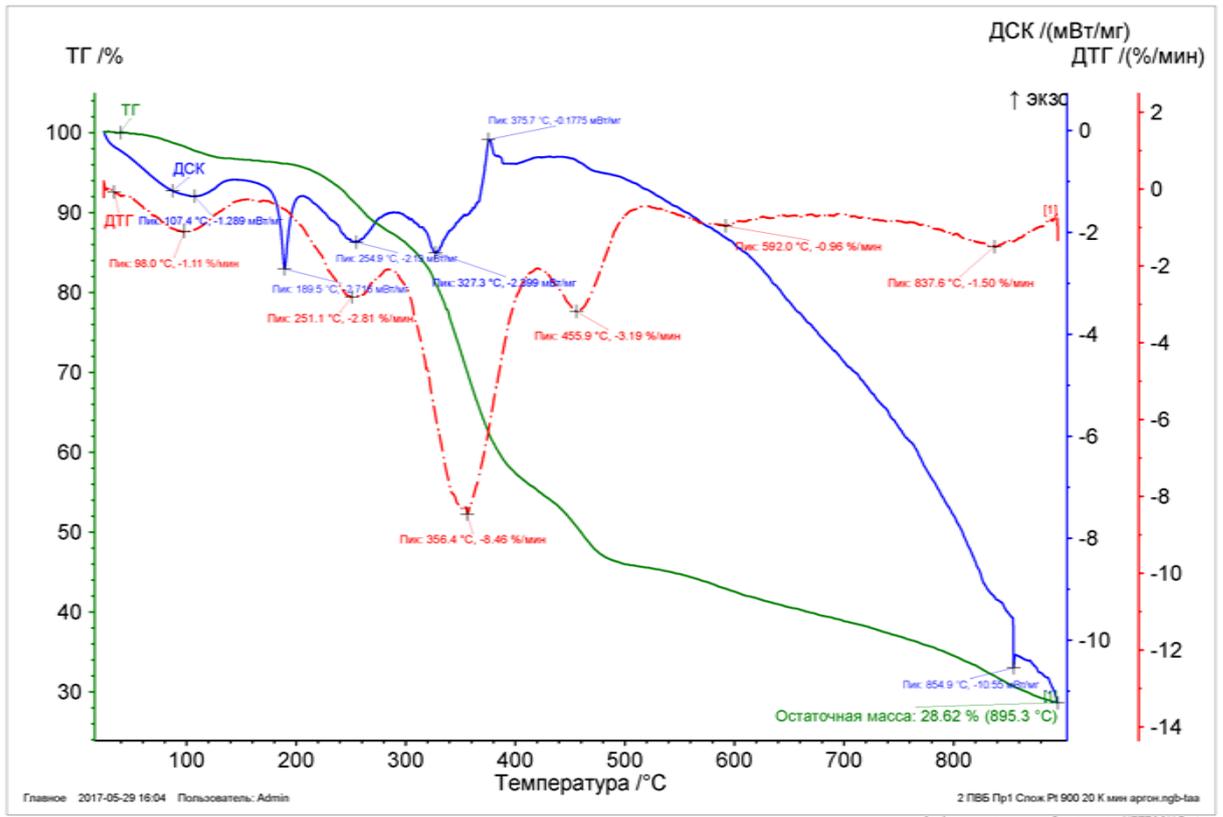


Рис. 2. Термограмма огнезащитного материала В2 в атмосфере аргона

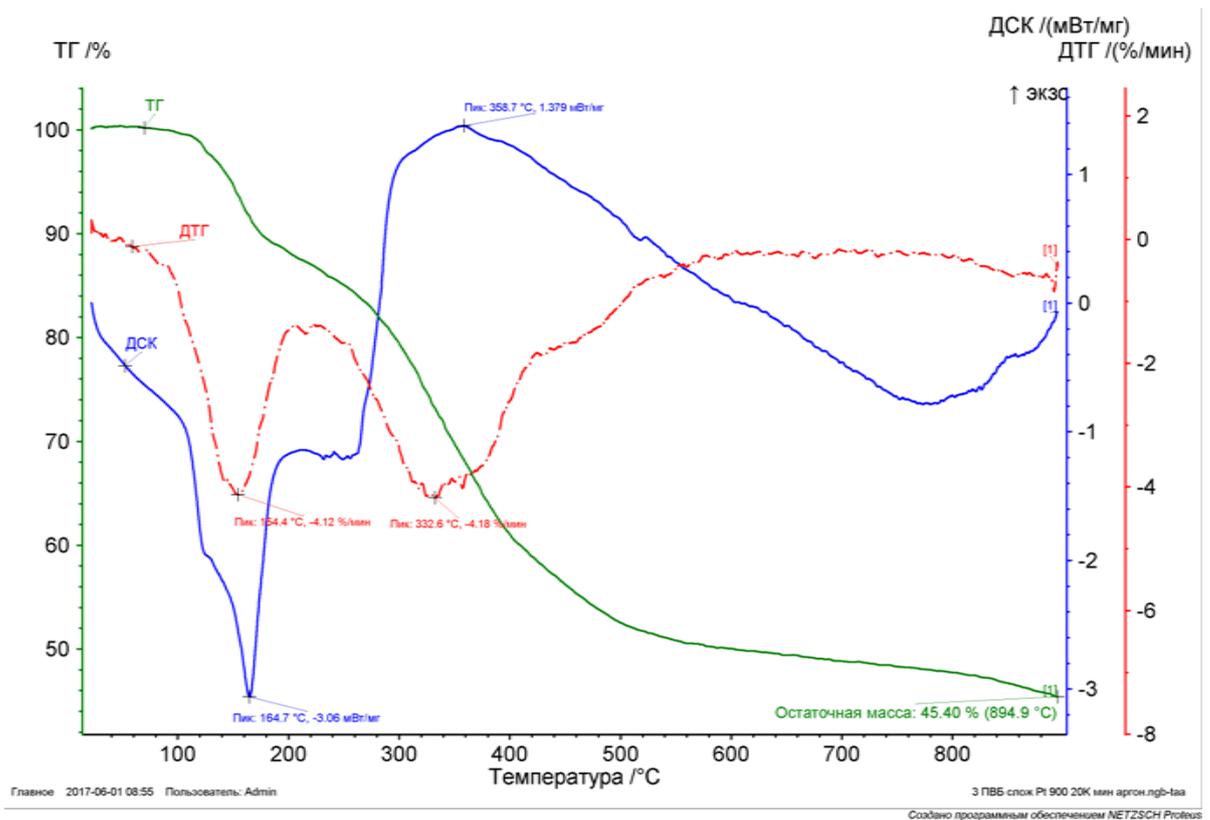


Рис. 3. Термограмма огнезащитного материала Э3 в атмосфере аргона

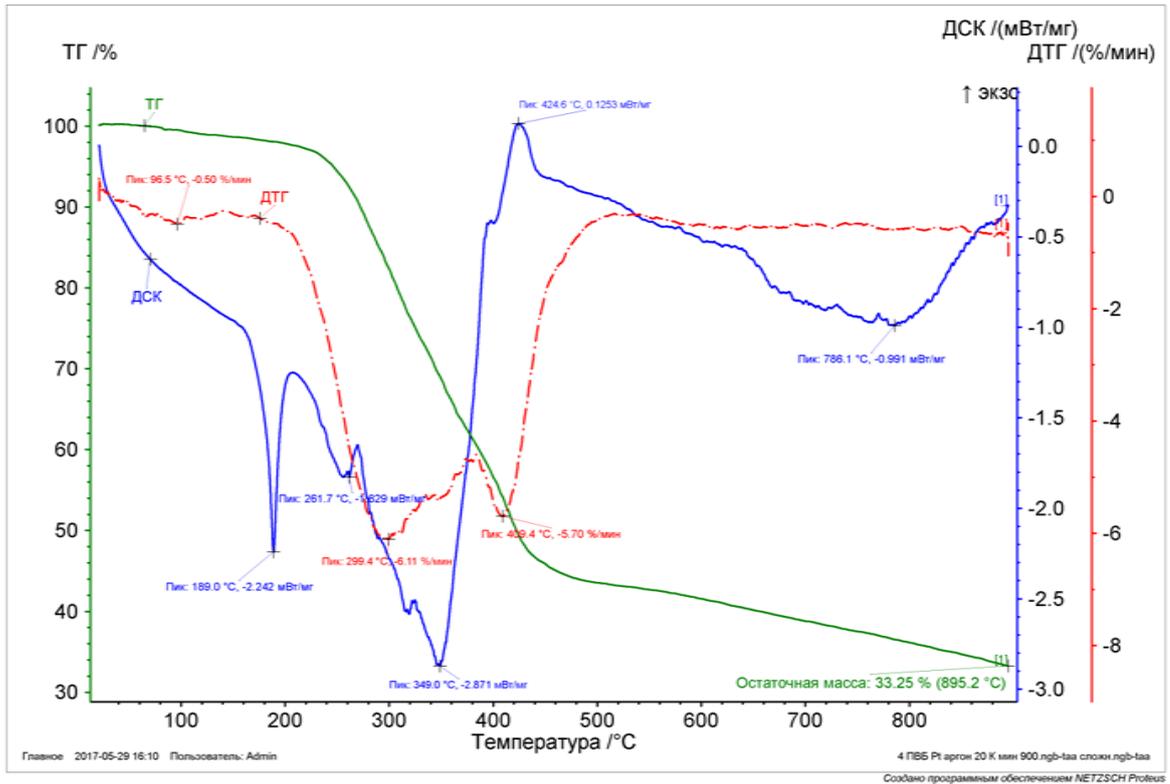


Рис. 4. Термограмма огнезащитного материала Д4 в атмосфере аргона

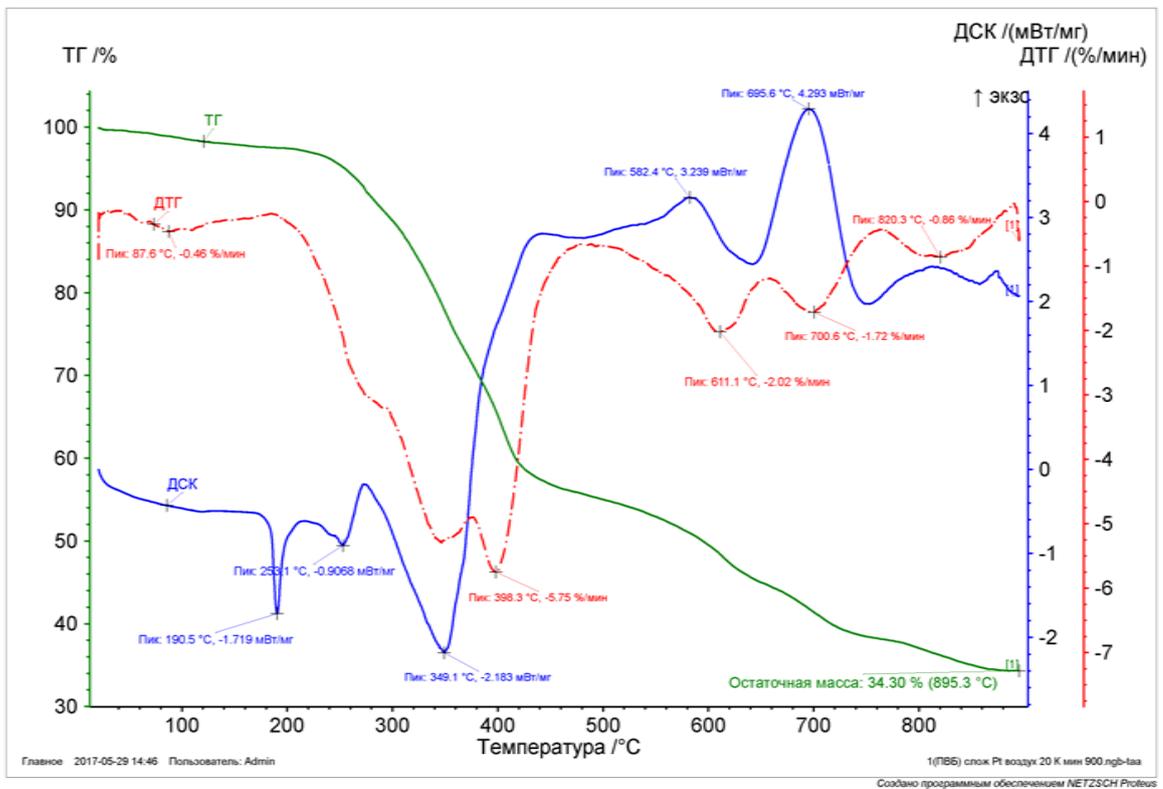


Рис. 5. Термограмма огнезащитного материала А1 в атмосфере воздуха

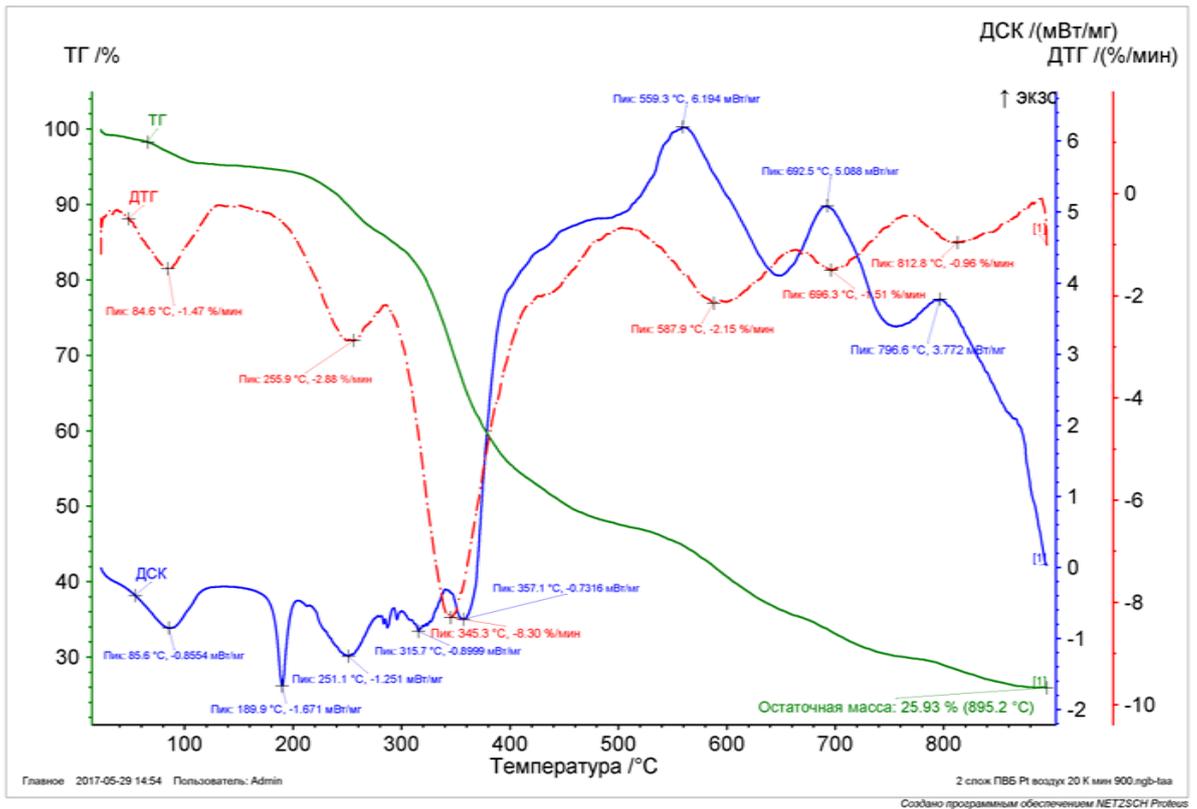


Рис. 6. Термограмма огнезащитного материала В2 в атмосфере воздуха

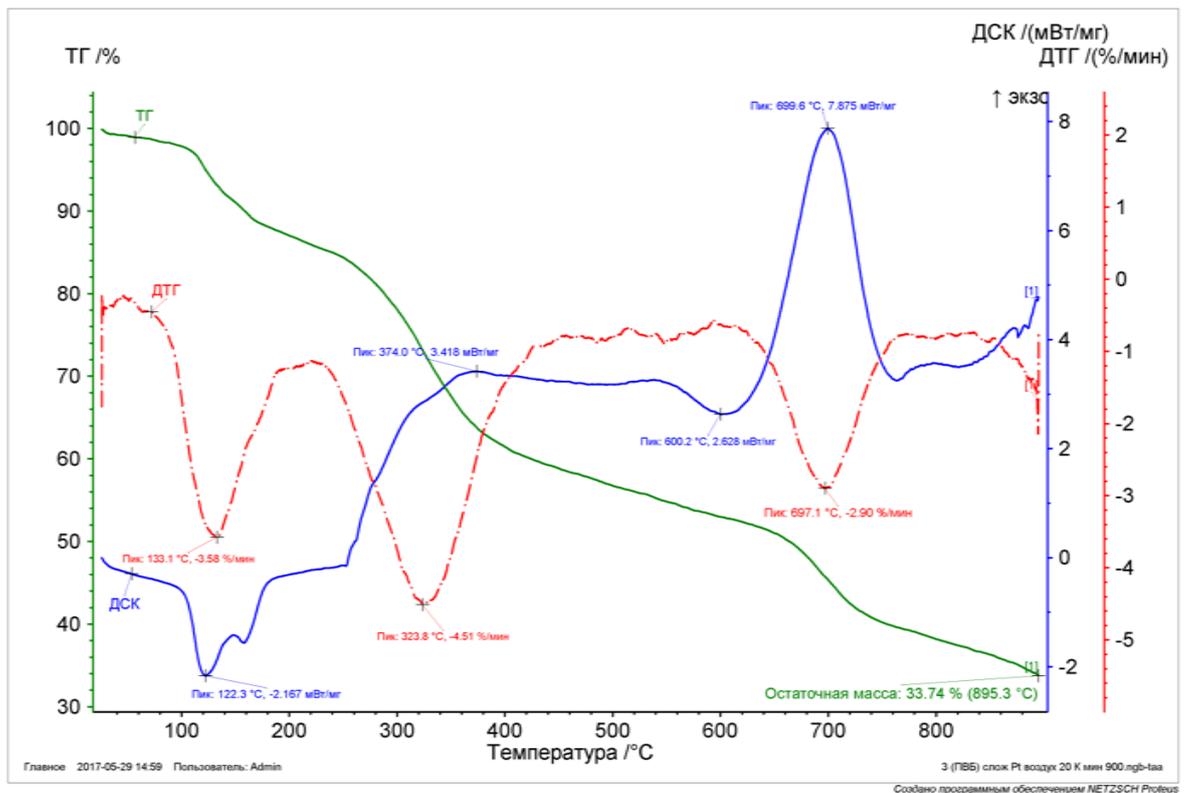


Рис. 7. Термограмма огнезащитного материала Э3 в атмосфере воздуха

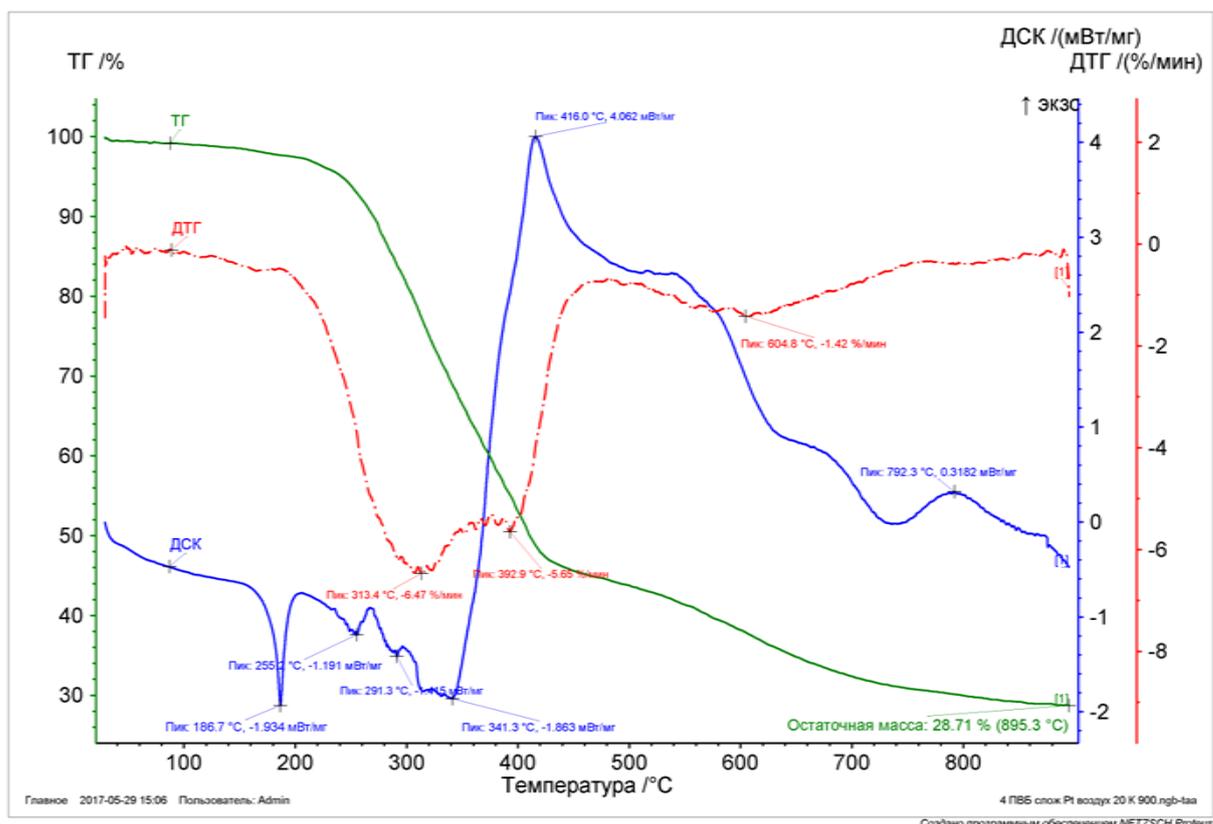


Рис. 8. Термограмма огнезащитного материала Д4 в атмосфере воздуха

Таблица 1

Результаты анализа огнезащитных составов методом синхронного термического анализа

| № п/п | Код образца | $\frac{КО}{ЗО}$, %/% | $T_{ДТГ\max}$, °C | $v_{ДТГ\max}$, %/МИН | $\sum Q_{\text{эндо пиков}}$, Дж/г | $\sum Q_{\text{экзо пиков}}$, Дж/г |
|-------|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | A1 | $\frac{42,14}{34,3}$ | $\frac{410,8}{398,3}$ | $\frac{4,89}{5,75}$ | $\frac{-1065,5}{-573,13}$ | $\frac{-}{1039,8}$ |
| 2 | B2 | $\frac{28,62}{25,93}$ | $\frac{356,4}{345,3}$ | $\frac{8,46}{8,30}$ | $\frac{-264,6}{-219,1}$ | $\frac{416,6}{4896,0}$ |
| 3 | Э3 | $\frac{45,40}{33,74}$ | $\frac{332,6}{323,8}$ | $\frac{4,18}{4,51}$ | $\frac{-167,1}{-195,9}$ | $\frac{2003,0}{2661,9}$ |
| 4 | Д4 | $\frac{33,25}{28,71}$ | $\frac{299,4}{313,4}$ | $\frac{6,10}{6,47}$ | $\frac{-282,1}{-253,1}$ | $\frac{884,8}{2582}$ |

Примечание: в числителе приводятся данные термического анализа в инертной среде аргона, а в знаменателе – в среде воздуха.

В табл.1 КО – коксовый остаток при температуре 900°C, ЗО – зольный остаток при температуре 900°C, $T_{ДТГ\max}$ – температура наибольшего ДТГ максимума, $v_{ДТГ\max}$ – скорость потери массы наибольшего ДТГ максимума, $\sum Q_{\text{эндо пиков}}$ – сум-

марный эндотермический эффект термо- и термоокислительной деструкции, а также фазовых переходов компонентов огнезащитного материала, $\sum Q_{\text{экзо пиков}}$ – суммарный экзотермический эффект термо- и термоокислительной деструкции компонентов огнезащитного материала.

Термограммы огнезащитных составов интумесцентного типа характеризуются комплексом последовательных эндо- и экзо- пиков и постепенной потерей массы в широком интервале температур. Термограммы огнезащитных составов, полученные в атмосфере воздуха, отличаются от термограмм в аргоне наличием ярко выраженных экзотермических пиков (особенно для образцов В2 и Э3), свидетельствующих о протекании процесса окисления (горения) образовавшихся пенококсов.

Значения температур максимумов на кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТГ пиков) в окислительной среде смещены в область меньших значений температур (за исключением образца Д4), т. е. в присутствии кислорода воздуха процесс интумесценции начинается раньше (при меньших температурах). Скорость потери массы в окислительной среде на 6-15 % выше, чем в инертной, что свидетельствует о протекании не только процесса термодеструкции, но и термоокислительной деструкции компонентов интумесцентных композиций. Наибольшая скорость потери массы и соответственно наибольшая интенсивность процесса интумесценции с выделением газов и образованием пенококса наблюдается в интервале температур 300-410 °С. Самой высокой скоростью потери массы отличается образец В2, что свидетельствует о выделении большого количества газов в ходе термоокислительной деструкции огнезащитной композиции. Этот же материал отличается самым низким значением коксового остатка, являющегося показателем термостойкости пенококса. Для уменьшения скорости потери массы и структурирования образующегося пенококса самым простым и дешёвым способом его совершенствования может стать применение инертных наполнителей и армирование огнезащитной композиции, что вероятнее приведёт к некоторому снижению коэффициента вспучивания. Разумный баланс может быть найден подбором оптимального содержания добавки.

Анализ ДТГ кривых в окислительной среде позволил также определить температуры начала вспучивания исследуемых материалов: для образцов В2 и Д4 температура начала вспучивания составила 210 °С, для образцов А1 и Э3 – 220 °С. Для эффективной огнезащиты, особенно в условиях углеводородного пожара, целесообразно понижение температуры начала вспучивания, чтобы огнезащитный состав начинал «работать» раньше, не допуская быстрого нагрева защищаемых конструкций.

Анализ результатов термического анализа свидетельствует о достаточно высоких значениях коксового остатка (28÷42 %), особенно для образца Э3. Зольный остаток для всех анализируемых материалов, как и следовало ожидать, имеет несколько меньшие значения, что свидетельствует о протекании процесса окисления (горения) анализируемых огнезащитных композиций в окислительной среде. Наибольшая разница между КО и ЗО также характерно для образца Э3, представляющего органоразбавляемую эпоксидную композицию, что вполне закономерно, поскольку эпоксидные полимеры являются горючими материалами. Горючесть эпоксидных смол обусловлена тем, что продуктами термодеструкции являются летучие продукты, содержащие значительное количество горючих соединений (оксид углерода, ацетон, формальдегид, ацетальдегид) [10]. Таким образом, для повышения огнезащитной эффективности эпоксидной композиции, по мнению авторов статьи, целесообразно введение компонентов, снижающих горючесть этого материала, например, минеральных наполнителей, добавок, повышающих теплоемкость и уменьшающих теплопроводность материала, а также применение антипиренов. Наиболее эффективными для эпоксидных смол являются фосфорсодержащие антипирены, введение которых (5-6 масс.%) [12], приводит к более интенсивному образованию карбонизованного слоя. В качестве таких антипиренов используются самые разнообразные соединения, начиная от красного фосфора, заканчивая фосфорсодержащими полиэфирами и полифосфазенами [10]. Фосфонаты также выполняют функцию дымоподавителей для эпоксидных полимеров. В качестве вспучивающего агента для огнестойкой композиции на основе эпоксидной диановой смолы возможно использование бисульфата графита, который представляет собой электролитическое соединение внедрения графита [10].

Необходимо заметить, что эпоксидные огнезащитные композиции обладают рядом важных качеств, особенно ценных при огнезащите металлоконструкций на объектах нефтегазового комплекса: хорошие антикоррозионные характеристики, водо- и хемостойкость, превосходная адгезия к металлам, высокая термостойкость, устойчивость к агрессивным средам и воздействию атмосферных условий.

По результатам определения коксового остатка в инертной среде при температуре 895 °С был рассчитан кислородный индекс (КИ) огнезащитных композиций по формуле Ван-Кревелена:

$$КИ = 17,5 + 0,4 \cdot КО,$$

где КО – коксовый остаток при температуре 895°С.

Результаты расчётов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчётные значения кислородного индекса (КИ) огнезащитных материалов

| № п/п | Код образца | КО, % | КИ, % |
|-------|-------------|-------|-------|
| 1 | А1 | 42,14 | 34,40 |
| 2 | В2 | 28,62 | 28,95 |
| 3 | Э3 | 45,40 | 35,66 |
| 4 | Д4 | 33,25 | 30,80 |

Рассчитанные по формуле Ван-Кревелена значения кислородного индекса, не являются строгими и единственными критериями горючести рассматриваемых огнезащитных материалов, а служат лишь в качестве сравнительной оценки их горючести. Чем выше КИ, тем выше температура воспламенения, ниже горючесть и, в некоторой степени, выше термостойкость анализируемого материала. Наилучшие результаты по огнезащитной эффективности показали образцы Э3 (эпоксидная композиция) и А1 (акриловая композиция).

Заключение. Таким образом, термический анализ огнезащитных вспучивающихся материалов различной химической природы показал, что по огнезащит-

ной эффективности наилучшими показателями характеризуются составы А1 и Э3, наихудшими – образец состава В2. Для повышения огнезащитной эффективности материала В2 целесообразно дополнительное введение стабилизаторов (например, кремний органических соединений) и антипиренов, а также армирование состава с использованием стекловолокна, базальтового волокна, муллит-кремнезёмной ваты и других жаростойких волокнистых материалов. Для совершенствования эпоксидной композиции целесообразно введение компонентов, снижающих горючесть этого материала, например, минеральных наполнителей (карбоната кальция, алюмосиликатов, графита (– горючее вещество согласно справочника Баратова и личных лабораторных исследований), тригидрата алюминия), а также компонентов с высокой теплоёмкостью или выделяющих при термодеструкции углекислый газ, характеризующийся высокой теплоёмкостью. Для всех проанализированных огнезащитных композиций можно рекомендовать введение дополнительных компонентов для снижения температуры начала вспучивания.

Универсальных антипиренов, стабилизаторов или армирующих компонентов и универсального содержания этих добавок не существует. Для каждого состава всё индивидуально и требует проведения большого объёма дополнительных исследований. Кроме этого, при разработке огнезащитных составов для нефтегазового комплекса исследования должны проводиться в более широком интервале температур, соответствующего температурному режиму углеводородного пожара.

Список литературы

1. Зыбина О.А. Адгезия огнезащитных вспучивающихся полимерных материалов к поверхности металлических конструкций при повышенных температурах: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.06/О.А. Зыбина. – Санкт-Петербург, 2004 – 24 с.
2. Сосков А.А., Пронин Д.Г. Огнезащита стальных конструкций // Промышленное и гражданское строительство №7. 2015. – С. 57-59.
3. Заиков Г.Е. Горение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов. Общие соображения // Пластические массы. №8. 2010. – С. 62-64.

4. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. – 280 с.
5. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2011. – 416 с.
6. Ханхожаева Р.Р. Разработка огнестойких композиционных материалов на основе полибутилентерефталата // Пластические массы. №9-10. 2015. – С. 56-59.
7. S. Bourbigot, B. Gardelle and S. Duquesne Intumescent silicone-based coatings for the fire protection of carbon fiber reinforced composites // Fire safety science-proceedings of the eleventh international symposium, 2014. pp. 781-793. (DOI: 10.3801/IAFSS.FSS.11-781)
8. Вспучивающаяся композиция: пат. 9181454 США, Р. Брукс, С. Джонс, Дж. Сен, К. Коннор, М. Брамвелл, №13/320090; заявл. 12.05.2010; опубл. 10.11.2015.
9. Вспучивающаяся композиция, содержащая силикат и модифицированную эпоксидную смолу: пат. 2016110456 Великобритания, МПК С09D5, К.Дж. Китл, М. Андерсон, № РТС/ЕР 2016/050003; заявл. 04.01.2016; опубл. 14.07.2016.
10. Мостовой А.С. Разработка составов, технологии и определение свойств микро- и нанонаполненных эпоксидных композитов функционального назначения: диссертация на соискание учёной степени канд. техн. наук: 05.17.06/Мостовой А.С. Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, 2014 г. – 149 с.
11. Вахитова Л. Н., Калафат К.В., Лапушкин М. П., Фещенко П.А. Армирование вспученного слоя огнезащитных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. № 7–8. – С. 81–85.
12. Панова Л. Г. Влияние фосфорсодержащих антипиренов на процессы коксообразования при горении ЛКМ // Высокомолекулярные соединения. 1991. Сер. А. Т.33. № 6. – С. 1180-1185.

References

1. Zybina O. A. Adhesion of intumescent polymeric materials to the surface of metal structures at elevated temperatures: abstract cand. tech. sci. diss. Saint-Petersburg, 2004, 24 p. (in Russian).

2. Soskov A. A., Pronin D.G. Fire protection of steel structures. //Industrial and civil construction, 2015, no. 7, pp. 57-59 (in Russian).
3. Zaikov, G. E. Combustion and stabilization of polymers, polymer blends and composites. General considerations. *Plasticheskie massy/Plastic mass*, 2010, no 8, pp. 62-64 (in Russian).
4. Aseeva R. M., Zaikov G. E. Combustion of polymeric materials. Moscow, Nauka, 1981. 280 p. (in Russian).
5. Mikhailin, Yu. A. Heat, thermal and fire retardancy of polymeric materials. Saint Petersburg, Scientific basis and technology, 2011. 416 p (in Russian).
6. Khankhozhaeva R.R. Development of fire-resistant composite materials based on polybutylene terephthalate. *Plasticheskie massy/Plastic mass*, 2015, no. 9-10, pp. 56-59. (in Russian).
7. S. Bourbigot, B. Gardelle, S. Duquesne and Intumescent silicone-based coatings for the fire protection of carbon fiber reinforced composites // Fire safety science-proceedings of the eleventh international symposium, 2014. pp. 781-793. (DOI: 10.3801/IAFSS.FSS.11-781).
8. R. Brooks, S. Jones, J. Sen, K. Connor, M. Brumwell. Intumescent composition. Patent USA, no. 13/320090, publ. date 10.11.2015.
9. K.J. Kittle, M. Anderson. Intumescent composition comprising a silicate and a modified epoxy resin. Patent UK, no. WO 2016110456 A1, publ. date 14.07.2016.
10. Mostovoy A.S. Development of compositions, technologies and determination of properties of micro - and nano-filled epoxy composites functional purpose. Cand. tech. sci. diss. Saratov, 2014 –149 p. (in Russian).
11. Vakhitova L. N., Calafat K. V., Lapushkin M. P., Feshchenko P. A. The reinforcement of the exfoliated layer of fire protective coatings. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye/ Paintwork materials and their application*, 2007. no. 7-8. pp. 81-85. (in Russian).
12. Panova L. G. Effect of phosphorus flame retardants on the process of coking when burning LKM . *Vysokomolekulyarnye soedineniya/ High-molecular compounds*, 1991, ser. A, T. 33, no. 6, pp. 1180-1185. (in Russian).

Беззапонная О.В. – старший научный сотрудник адъюнктуры, Уральский институт ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: bezzaponnaya@mail.ru)

Головина Е.В. – адъюнкт, Уральский институт ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: ekaterinagolovina@yandex.ru)

Акулов А.Ю., начальник адъюнктуры, Уральский институт ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: akulov-07@mail.ru)

Калач А.В. – д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный технический университет, Россия, 394006, Воронеж, ул. 20 лет Октября, 84; e-mail: a_kalach@mail.ru

Калач Е.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры физики Воронежского института ГПС МЧС России (Россия, 394052, Воронеж, ул. Краснознаменная, 231; e-mail: EVKalach@gmail.com)

НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ ШКОЛЫ

УДК 168.521:543.544.5.068.7: 542.61

**НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА ХРОМАТОГРАФИИ
И ЭКСТРАКЦИИ ВОРОНЕЖСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Е.А. Хорохордина¹, Л.В. Рудакова², В.Ф. Селеменев³

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

²*Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,*

³*Воронежский государственный университет*

**Адрес для переписки: Хорохордина Елена Алексеевна, E-mail:*

chorochordina@mail.ru

В статье рассмотрены этапы становления научно-педагогической школы хроматографии и экстракции под руководством профессора, доктора химических наук Рудакова О.Б. Через научную школу и совместное творческое сотрудничество прошло около 360 человек - дипломники, аспиранты, докторанты, молодые ученые и химики-производственники. Были успешно защищены 4 докторские и 8 кандидатских диссертаций. Одним из приоритетных направлений научной школы является изучение хроматографических и экстракционных свойств индивидуальных и смешанных растворителей, рассмотрение общих закономерностей и взаимосвязей в хроматографических системах сорбат – сорбент – элюент, в экстракционных системах матрица (рафинат) – экстракт – экстрагент с точки зрения их гидрофобно-гидрофильного баланса. Найденные эмпирические закономерности изменения свойств смешанных растворителей от состава - изотермы и изобары, описаны регрессионными уравнениями, которые использованы в базах знаний и базах данных информационно-аналитических систем, позволяющих подбирать по обобщенным критериям или обобщенным целевым функциям оптимальные составы для жидкостной хроматографии и жидкостной экстракции. Предложены инвариантные способы описания этих зависимостей, которые позволяют уменьшить объем данных, вводимых в соответствующие базы, выявить детерминированный и стохастический вклад в описание изотерм и изобар

Ключевые слова: научная школа, подготовка кадров, хроматография, экстракция, растворители, сорбенты, сорбаты

SCIENTIFIC-PEDAGOGICAL SCHOOL OF CHROMATOGRAPHY AND EXTRACTION OF THE VORONEZH STATE TECHNICAL UNIVERSITY

E.A. Khorokhordina¹, L.V. Rudakova², V.F. Selemenev³

¹*Voronezh state technical University, 394006, Voronezh, ul. 20-letiya Oktyabrya, 84,*

²*Voronezh state medical University,*

³*Voronezh state University*

Address for correspondence: Khorokhordina Elena A., E-mail: chorochoordina@mail.ru

The article considers stages of formation of scientific and pedagogical school of chromatography and extraction under the leadership of Professor, doctor of chemical Sciences Rudakov O. B. Using a scientific school and a joint creative collaboration was about 360 people - graduate students, postgraduates, doctoral students, young scientists and chemists-production workers. Was successfully defended 4 doctoral and 8 candidate dissertations. One of the priority directions of the scientific school is the study of the chromatographic and extraction properties of individual and mixed solvents, the study of general regularities and relationships in chromatographic systems: sorbate – sorbent – eluent and extraction systems: matrix (raffinate) – extract – extractant from the point of view of their hydrophobic-hydrophilic balance. Found empirical regularities of changes in the properties of mixed solvents from the composition - isotherms and isobars described by regression equations which are used in knowledge bases and databases of information-analytical systems allowing to pick up on generalized criteria or generalized objective functions the optimal compositions for liquid chromatography and liquid extraction. The proposed invariant way to describe these dependencies, which allow to reduce the amount of data input to the appropriate base to identify deterministic and stochastic contribution to the description of isotherms and isobars.

Keywords: scientific school, professional education, chromatography, extraction, solvents, sorbents, sorbates

Статья посвящена развитию научно-педагогической школы хроматографии и экстракции, созданной в ВГТУ Рудаковым О.Б. Впервые с хроматографическими методами ему пришлось столкнуться в аспирантуре Института органической химии им. Н.Д. Зелинского АН СССР (Москва) при изучении продуктов термического распада кремнийорганических пероксидов, образующихся при высоких давлениях при нагревании. Это было в середине 80-х годов прошлого века. Для контроля над кинетикой процесса использовали метод ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Тогда же для идентификации продуктов термической деструкции пероксидов применили еще достаточно уникальный по тем временам метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). В конце 1985 г. Рудаков О.Б. защитил кандидатскую диссертацию по теме: «Эффекты высокого давления и механизм термических превращений кремнийорганических пероксидов в жидкой фазе», а в 1988 г. приступил к работе в Алтайском филиале НИИ-ХИМФОТОПРОЕКТа (г. Яровое, Алтайский край) в качестве старшего научного сотрудника хроматографического сектора, где освоил работу не только на газовых хроматографах, но и на СНН-анализаторе, на различных жидкостных хроматографах, начиная от микроколоночных «Милихромов» и заканчивая полупрепаративным прибором «Waters Delta Prep 3000». В 1993 г. ему было присвоено ученое звание старшего научного сотрудника по специальности «Технология продуктов тонкого органического синтеза».

Главной целью Алтайского филиала НИИХИМФОТОПРОЕКТа была разработка и внедрение на предприятии «Алтайхимпром» технологий получения цветообразующих компонент для цветных кинофотоматериалов. Эти многофункциональные и достаточно массивные соединения имели не только сложное строение, но и сложное хроматографическое поведение, поэтому для контроля их качества требовались новые подходы при разработке в 1994 г. перейдя на работу в Славгородскую межрайонную лабораторию Госсанэпиднадзора и столкнувшись с архаичными гравиметрическими, титриметрическими и электрофотокolorиметрическими методиками контроля качества ликероводочной продукции, Руда-

ков О.Б. внедрил в этой лаборатории хроматографический контроль микропримесей в спирте, который вошел в нормативные методы только через несколько лет.

С 1994 г. по 2004 г., перейдя на преподавательскую должность на кафедру органической химии ВГТА (Воронеж), Олег Борисович занялся разработкой способов контроля и идентификации компонентов пищевой продукции – пищевых красителей, жиров, фосфолипидов, каротиноидов, антоцианов, витаминов, микропримесей в спирте и др., используя как методы ВЭЖХ, ТСХ, бумажную хроматографию (БХ), капиллярную ГЖХ. Благодаря начальнику хроматографической лаборатории Воронежского филиала ВНИИСК Соколову М.И. он получил доступ к хорошему хроматографическому оборудованию, освоив кроме ВЭЖХ, метод гельпроникающей хроматографии (ГПХ). В 1996 г. в тандеме с проф. Полянским К.К. он организовал в ВГТА Лабораторию инструментальных методов пищевой химии, в которой было установлено хроматографическое оборудование. В 1998 г. ему было присвоено ученое звание доцента по кафедре органической химии. Ключевую роль в дальнейшем становлении Рудакова как крупного ученого хроматографиста, специализирующегося на методах жидкостной хроматографии и жидкостной экстракции, стал заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ, проф. Селеменев В.Ф., объединивший вокруг себя ученых, занимающихся методами ионного обмена, сорбционными и хроматографическими процессами. В 2005 г. при его научном консультировании Рудаков О.Б. защитил диссертацию «Экспертная система для жидкостной хроматографии: принципы построения и применение в химическом анализе», получив степень доктора химических наук. В диссертационной работе были обобщены теоретические подходы и результаты прикладных разработок в области хроматографических методов контроля широкого спектра органических веществ, как искусственного, так и природного происхождения, были сформулированы подходы для формирования экспертных систем для ВЭЖХ.

Начиная с 2004 г., возглавив кафедру химии ВГАСУ, Рудаков О.Б. занялся решением проблем обеспечения контроля и диагностики качества и безопасности строительных и технических материалов, опираясь на методы хроматографии.

При этом не останавливались исследования в области хроматографического контроля качества пищевой, ликероводочной и фармацевтической продукции. В 2006 г. стал профессором по кафедре химии.

За период с 1983 г. по 2017 г. творческими коллективами, в которых Олег Борисович был исполнителем, а затем и руководителем, в соавторстве с его научными учителями (Жулиным В.М., Селеменевым В.Ф., Полянским К.К.) было опубликовано более 550 трудов, включенных в базу РИНЦ, более 40 из них индексируются в международных библиографических базах. В этом списке 30 монографий и учебных пособий, около 30 патентов. О том, что исследования имеют научную новизну и представляют теоретическую и практическую значимость можно судить по 2 тыс. цитирований в базе данных РИНЦ. Летом 2017 г. наиболее значимые публикации Рудакова О.Б. были выложены в международную сеть для ученых ResearchGate. Менее чем за полгода эти публикации прочитали 2000 пользователей сети, стали поступать предложения о выполнении совместных проектов. В различные периоды Рудаков О.Б. входил в состав редколлегии таких журналов как «Бутлеровские сообщения», «Вестник Воронежского института ГПС МЧС РФ», «Научный вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура», «Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения (гл. редактор), «Научный вестник ВГАСУ. Серия: Студент и наука», «Научный вестник ВГАСУ. Серия: Инновации в строительстве», «Сорбционные и хроматографические процессы». Его постоянно приглашают рецензировать статьи в «Журнале физической химии», «Журнале аналитической химии», «Аналитике и контроле», «Химии растительного сырья», связанные с проблемами хроматографии и экстракции. Все это говорит о том, что в ВГТУ им создана и активно работает научная школа, уделяющая большое внимание просветительской, издательской и научно-педагогической деятельности. Статьи и книги, как правило, написаны не только для узких специалистов, например, в области жидкостной хроматографии, но и для широкой аудитории от студентов до технических работников аналитических лабораторий, оставаясь вместе с тем интересными как для начинающих, так и для продвинутых ученых.

Всего через научную школу, через совместное творческое сотрудничество прошло около 360 человек. Это и многочисленные дипломники, и аспиранты, и молодые ученые, и химики-практики, ставшие соавторами совместных научных работ, и докторанты.

Перечислим «выпускников» научной школы хроматографии и экстракции ВГТУ, чьи работы Рудаков О.Б. курировал как научный консультант или научный руководитель, и которые были успешно защищены.

Глазков Сергей Сергеевич (2010 год) - докторская диссертация «Методология создания наполненных композитов из вторичных полимеров на основе моделей совмещения компонентов» по специальности 05.17.06 (доктор технических наук). Разработаны теоретические и прикладные аспекты сорбции веществ на волокнистых целлюлозосодержащих материалах. Хроматография применялась для контроля качества разработанных композитных материалов.

Подолова Елена Алексеевна (2013 год) - докторская диссертация «Определение фенолов в конденсированных средах с применением гидрофобных и гидрофильных экстракционных систем» по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (доктор химических наук). Разработаны теоретические и прикладные вопросы экстракционно-хроматографических способов контроля фенолов в различных матрицах и материалах.

Никитина Светлана Юрьевна (2016 год) - докторская диссертация «Разработка и научное обеспечение ресурсосберегающих технологий ректификационной очистки пищевого этилового спирта» по специальности 05.18.12 (доктор технических наук). Разработаны газохроматографические способы контроля примесей в этаноле на разных стадиях технологии получения ректифицированного спирта из пищевого сырья, сорбционные и ионообменные способы очистки этанола.

Григорьев Андрей Михайлович (2017 год) - докторская диссертация «Хромато-масс-спектрометрические методы выявления метаболитов лекарственных средств и синтетических каннабимиметиков» по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (доктор химических наук); (2006 год) - кандидатская диссертация «Влияние структуры полярных аналитов на факторы удерживания и се-

лективность в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии» по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (кандидат химических наук). Разработаны способы контроля методом ВЭЖХ полярных и неполярных природных БАВ, контроля лекарственных средств, ксенобиотиков и их метаболитов в биологических жидкостях с применением ГХ-МС.

Комарова Елена Владимировна (1999 год) - кандидатская диссертация «Модификация каротиноидных соединений растительного сырья для использования в пищевой промышленности» по специальности 03.00.23 (кандидат технических наук). Проведены исследования каротинсодержащего сырья и экстрактов из него на содержание каротиноидов и продуктов их термической и окислительной деструкции. Разработаны хроматографические способы контроля над процессами окисления каротина, контроля содержания каротиноидов в сырье и экстрактах.

Железной Сергей Алексеевич (2002 год) - кандидатская диссертация «Получение, фракционирование и идентификация пищевых растительных фосфолипидов» по специальности 05.18.07 – Биотехнология пищевых продуктов; 05.18.01 – Технология обработки, хранения и переработки злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов, плодоовощной продукции и виноградарства (кандидат технических наук). Разработаны способы контроля методами жидкостной хроматографии, бумажного электрофореза, БХ, ТСХ растительных фосфолипидов в растительном сырье.

Хорохордина Елена Алексеевна (2008 год) - кандидатская диссертация «Определение фенолов в гидрофобных и гидрофильных матрицах с использованием в пробоподготовке бинарных экстракционных систем» по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (кандидат химических наук). Разработаны способы пробоподготовки с применением жидкостно-жидкостной экстракции фенольных экотоксикантов из различных матриц для последующего анализа методами ВЭЖХ и ТСХ.

Байдичева Ольга Валентиновна (2009 год) - кандидатская диссертация «Определение биологически активных веществ и контроль качества продукции методами, основанными на цифровом видеосигнале» по специальности 02.00.02 –

Аналитическая химия (кандидат химических наук). Разработаны приемы контроля БАВ с применением цветометрии, ТСХ.

Фан Винь Тхинь (2010 год) - кандидатская диссертация «Экстракционно-хроматографическое определение экотоксикантов и антиоксидантов фенольного типа в гидрофобных матрицах» по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (кандидат химических наук). Разработаны экстракционно-хроматографические способы контроля алкилфенолов с применением микроколлонной ВЭЖХ, с использованием низкотемпературной экстракции.

Кудухова Инга Гайозовна (2013 год) - кандидатская диссертация «Алгоритмическое и программно-техническое обеспечение цифровой обработки информационных сигналов в контроле растворов БАВ» по специальности 05.11.13 (кандидат технических наук). Изучено набухание полимерных сорбентов в различных растворах, показана возможность применения эффекта в аналитической практике, изучены сорбционные явления в гранулах полимеров разного строения.

Чан Хай Данг (2016 год) – кандидатская диссертация «Определение свободных фенольных экотоксикантов в строительных и бытовых материалах с применением ТСХ и цифровой цветометрии» по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия (кандидат химических наук). Показана возможность применения сочетания цифровой цветометрии и ТСХ в анализе различных полимерных материалов на содержание в них свободных фенольных экотоксикантов.

Просветительская деятельность Рудакова О.Б. проявилась и в подготовке фундаментального многотомного издания - Большой Российской Энциклопедии, в которую было написано без малого 200 статей по химической тематике.

Свойства растворителей. Одним из основных научных направлений, которым занимается школа хроматографии и экстракции ВГТУ – это изучение физико-химических свойств индивидуальных и смешанных растворителей. Хроматографический анализ состоит из нескольких стадий. На первой стадии – отбор проб, на второй стадии – пробоподготовка, концентрирование (экстракционными методами) и получение аналитического раствора, на третьей – элюирование через колонку (за исключением газовой хроматографии), и на каждом этапе обязатель-

ным инструментом является растворитель. Как говорил Герман Бургаве в своем трактате «Начала химии» (1732): «Химики предпочитают всем другим средствам растворитель и горделиво утверждают, что при его содействии могут совершать все чудеса своего искусства». Данное утверждение справедливо как никакое другое для жидкостной хроматографии (ЖХ), в частности, для ВЭЖХ, так как подвижные жидкие фазы являются тем компонентом хроматографической системы, который наиболее эффективно и в практически произвольном диапазоне составов варьируется оператором при оптимизации условий разделения. Наряду с чисто транспортной функцией (перемещение концентрационной зоны сорбата по колонке), растворитель активно участвует в самом процессе разделения и оказывает существенное влияние на возможности детектирования. Часто незначительное изменение состава элюента дает возможность оптимизировать процесс, улучшить форму пиков, разрешение отдельных компонентов и даже изменить механизм разделения. Замена одного растворителя другим может изменить фактор удерживания в 10^3 - 10^5 раз. Аналогии можно обнаружить и в экстракционных процессах, когда добавка к неполярному экстрагенту полярного модификатора приводит к синергетическому эффекту на коэффициенты распределения сорбата между водным раствором и органическим экстрагентом.

Интенсивное развитие ВЭЖХ и химии растворов за последние десятилетия позволило выдвинуть и обосновать многообразные теоретические и эмпирические аспекты участия растворителя в хроматографических процессах. Теоретические обобщения позволяют предложить основанные на фундаментальных положениях хроматографии и физической химии, в частности термодинамики растворов, методы управления сорбционными, хроматографическими и экстракционными процессами. Следует отметить, что свойствами хроматографических растворителей занимались наиболее активно на стадии становления метода ЖХ и, в частности ВЭЖХ, но эти исследования не потеряли своей актуальности и сейчас. Наиболее продвинутыми исследователями в этом направлении являются Снайдер Л., Схунмакерс П., Садек П., Райхардт К. Их разработки отражены в монографиях [1-4]. Свою лепту внесла и научная школа ВГТУ [5-9].

Становление теории относится к необходимым, но еще недостаточным условиям внедрения ее положений и прикладных следствий в практику. Важную роль играет экспериментальное накопление базы данных, статистическая, хеометрическая оценка полученных результатов [10]. До сих пор подбор оптимальных условий разделения разноплановых по химическому строению смесей органических соединений методами ЖХ специалисты относят к области искусства. Опираясь на теорию и эмпирически установленные закономерности, хроматографисты создают различные информационно-аналитические (экспертные) системы, которые помогают с меньшими трудозатратами и материальными расходами разрабатывать или улучшать методики анализа с применением ВЭЖХ [8,10,13,14].

Бог не создал идеальных и универсальных индивидуальных растворителей. Возможности тонкой настройки параметров удерживания сорбатов заметно расширяются, когда применяют не индивидуальные, а двух-, трех-, многокомпонентные растворители и растворы. Как правило, применяют двух- и трехкомпонентные элюенты. Современная аппаратура позволяет не только заменять состав подвижной фазы, но и создавать градиент состава, а так же градиенты температуры и давления в процессе хроматографического разделения.

В процедуре выбора растворителей оценивается совокупность их свойств (табл. 1), важных для реализации конкретного метода ВЭЖХ. В нашей школе разработаны алгоритмы, учитывающие новые теоретические разработки и эмпирические данные в части хроматографических свойств растворителей с применением обобщенных критериев и обобщенных целевых функций (приведенных в табл. 2 и др.). Они позволяют не только существенно сократить затраты времени и материалов на оптимизацию методик разделения и анализа веществ при помощи ВЭЖХ, но и количественно оценить качество, надежность и безопасность уже существующих методик. При этом оцениваются свойства исходных и смешанных растворителей, применяемых для формирования экстрагентов, подвижных фаз, закономерности изменения их свойств в зависимости от их состава и внешних условий. Есть принципиальная возможность учитывать рН подвижной фазы, тип и свойства колонок. Есть специализированные экспертные системы, которые учитывают свойства сорбентов, сорбатов и влияние состава элюента на параметры удерживания аналитов [13,14]. Программы, симулирующие разделение компонен-

тов постоянно развиваются и находят все более широкое применение в предварительных исследованиях при разработке методик ВЭЖХ.

Изучение физико-химических свойств смешанных растворителей, влияющих на хроматографические процессы, на качество детектирования аналитов показало, что эти свойства изменяются нелинейно и эту нелинейность необходимо учитывать, чтобы получить надежную и эффективную хроматографическую систему. Так, большинство физико-химических свойств бинарных взаимно растворимых растворителей, представленное в виде изотерм или изобар «состав – свойство», с изменением мольной или объемной доли одного из растворителей от 0 до 1 имеют вид выпуклых, вогнутых, а порой и S-образных кривых. Иногда нелинейность (неаддитивность) заметна лишь по более адекватному математическому описанию кривых полиномиальными, рациональными или другими нелинейными функциями, чем линейными, иногда эта нелинейность выражена ярко. В научной школе ВГТУ экспериментально изучено большое количество изотерм и изобар для наиболее типичных бинарных хроматографических растворителей, получены и проанализированы уравнения, адекватно описывающие изменения свойств бинарных систем. Надо сказать, что тройные смеси изучены гораздо хуже. Экспериментальные данные по ним фрагментарны, часто их описывают, применяя «псевдобинарные» уравнения. Вместе с тем тройные (тернарные) растворители достаточно часто применяют в ВЭЖХ в качестве элюентов, и в этом направлении еще предстоит развивать исследования, ожидая как положительного, так и отрицательного синергетических эффектов на те или иные свойства смесей, пополняя существующие базы данных по свойствам тернарных систем.

В ВЭЖХ один из растворителей является неактивным разбавителем, который имеет низкую элюирующую способность (например, вода в обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ, или гексан – в нормально-фазовом), а другой растворитель – активный модификатор (например, ацетонитрил в обращенно-фазовом варианте, или ИПС – в нормально-фазовой ВЭЖХ). В табл. 2 приведены некоторые нелинейные функции, описывающие изменения свойств бинарных смесей в зависимости от объемной доли модификатора (φ_2), где α , β , A , B – эмпирические коэффициенты.

Отклонения от линейных аддитивных зависимостей свойств от состава, как оказалось, весьма чувствительны к тщательности проведения эксперимента, к чистоте растворителей. Изучение и статистико-математический анализ наблюдаемых экспериментальных отклонений от линейности в изотермах и изобарах бинарных систем по собственным и литературным данным, взятым из справочников и оригинальных статей, показало наличие большого количества сомнительных данных, которые надо перепроверять. Эти стохастические эффекты в меньшей степени заметны на кривых «состав – свойство», но буквально бросаются в глаза при построении кривых «отклонения свойств от аддитивности – состав». На рис.1 приведен только один пример [11]. Наиболее фундаментальные свойства систем часто отражает их симметрия [11], учет которой в регрессионном базисе позволяет даже на ограниченном массиве эмпирических данных построить описание, автоматически учитывающее базисные свойства исследуемых систем. Учет свойств геометрической симметрии (инверсионной, трансляционной, ротационной и др.) нашел широкое применение в химии. Поскольку полная симметрия системы не сводится только к ее инвариантности относительно пространственных преобразований, необходим учет и других ее видов.

В многокомпонентных смесях, начиная с бинарных, возникает дополнительная симметрия, связанная с перестановкой свойств и концентраций компонентов. Этот подход, предложенный Преображенским М.А., оказался плодотворным при описании физико-химических свойств бинарных смесей [11]. Учет свойств термодинамической симметрии делает возможным определение класса функций, позволяющих построить наиболее «экономичное» описание.

Физико-химические свойства бинарных растворов (плотность, динамическая вязкость, коэффициент преломления, коэффициент поверхностного натяжения) адекватно, с точностью лимитирующей только погрешностями эмпирических данных, описываются как максимум двумя параметрами отдельных компонентов. Один из них совпадает с исследуемой характеристикой системы, а второй определяется механизмом сольватации молекул компонента с меньшей полярностью. Если эффектами отличия локального состава сольватной оболочки от средневзвешенного состава системы можно пренебречь (как например, при описании

плотности бинарного раствора), достаточной является точность регрессии, базис которой включает лишь одну характеристику каждого компонента.

В работах Рудакова О.Б. и Преображенского М.А. были сформулированы подходы для описания свойств перестановочной симметрии равновесных систем и алгоритмы построения регрессионного базиса. Предложенные функции описывают зависимость свойств смеси от концентрации компонентов инвариантно относительно этой перестановки. Решена одна из проблемных задач - подбор математической модели, адекватно описывающей изобару кипения смесей. Ранее найденные уравнения хорошо описывали либо нисходящую, либо восходящую часть изобары.

Классический метод описания эффектов межмолекулярного взаимодействия основан на регрессионном описании зависимостей логарифмов коэффициентов активности компонентов от состава смеси. Разными авторами предложены различные классы регрессионных функций – полиномиальные, различные рациональные, разрывные и др. Однако все эти методы либо достаточно сложны, либо имеют ограниченную область применимости. Общий подход к построению регрессионных моделей, основанный на учете свойств термодинамической симметрии равновесных систем, позволяет решить задачу описания не только эмпирических изотерм, но и изобар, и построить трехпараметрическое описание гомогенных растворов свободное от недостатков, присущих неинвариантным моделям.

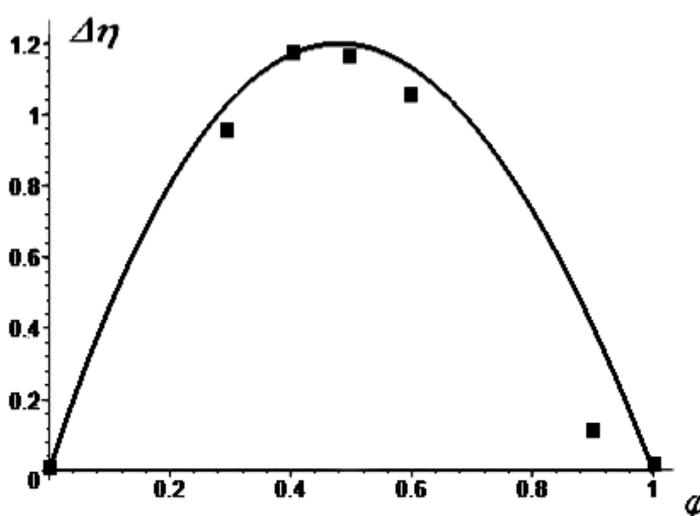


Рис. 1. Зависимость поправки на неаддитивность динамической вязкости ($\eta \times 10^3$, сП) бинарного растворителя вода - тетрагидрофуран при 20°C , рассчитанная по формуле (табл. 2) в сравнении с экспериментальными данными

Основные технические требования к растворителям для ВЭЖХ

| Параметр | Требования | Факторы |
|------------------------------|---------------------|--|
| Температура кипения | Достаточно высокая | Для предотвращения: образования паровых пузырей, мешающих работе клапанов и детекторов; изменения состава подвижных фаз из-за испарения низкокипящего компонента |
| Плотность | Достаточно высокая | Более плотные подвижные фазы требуют меньшей высоты напора над входом в насос, для них менее вероятен турбулентный тип потока |
| Вязкость | Минимальная | В низковязких подвижных фазах эффективней диффузия, массообмен, меньше рабочее давление насоса |
| Поглощение в УФ области | Минимальное | Малая прозрачность подвижных фаз ухудшает чувствительность спектрофотометрического детектора |
| Химическая стабильность | Максимальная | Чтобы не использовать стабилизаторы, для избегания дрейфа времен удерживания |
| Химическая инертность | Максимальная | Для предотвращения модификации сорбентов и сорбатов |
| Чистота | Отсутствие примесей | Для предотвращения помех в работе детектора и колонок |
| Стоимость | Невысокая | Для снижения расходов на анализ |
| Совместимость с разбавителем | Максимальная | Для избегания расслоения подвижных фаз и помех при детектировании |
| Элюирующая сила | Достаточно большая | Для сокращения времени анализа |
| Токсичность | Минимальная | Для безопасности работ |
| Воспламеняемость | Достаточно низкая | Для безопасности при хранении и использовании |

Таблица 2

Зависимости некоторых аналитических свойств бинарных смесей растворителей [10].

| Свойство | Функция |
|---|--|
| Плотность, ρ , г/см ³ | $\rho_{12} = \rho_1 + \beta \rho_1 \varphi_2 + (\rho_2 - \beta \rho_1 - \rho_1) \varphi_2^2$ |
| Оптическая плотность неводных смесей | $A_{12} = A_1 + \beta A_1 \varphi_2 + (A_2 - \beta A_1 - A_1) \varphi_2^2$ |
| Оптическая плотность водных смесей | $A_{12} = (A_2 - \beta) \varphi_2 + \beta \varphi_2^2$ |
| Показатель преломления, n_D | $n_{12} = n_1 + \beta n_1 \varphi_2 + (n_2 - \beta n_1 - n_1) \varphi_2^2$ $n_{12} = n_1 + \alpha n_1 \varphi_2 + (\beta n_2 - \alpha n_1 - n_1) \varphi_2^2 + (n_2 - \beta n_2) \varphi_2^3$ |
| Диэлектрическая проницаемость, ε_r | $\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + \beta \varepsilon_1 \varphi_2 + (\varepsilon_2 - \beta \varepsilon_1 - \varepsilon_1) \varphi_2^2$ |
| Предел прозрачности в УФ свете, нм | $\lambda^*_{12} = \{ \lambda^*_1 + [\lambda^*_2(1+A+B) - \lambda^*_1] \varphi_2 \} / (1 + A \varphi_2 + B \varphi_2^2)$ |
| Вязкость, η , сп | $\eta_{12} = \{ \eta_1 + [\eta_2(1+A+B) - \eta_1] \varphi_2 \} / (1 + A \varphi_2 + B \varphi_2^2)$ |
| Температура кипения, $t_{кип}$, °С | $t_{12} = \{ t_1 + [t_2(1+A+B) - t_1] \varphi_2 \} / (1 + A \varphi_2 + B \varphi_2^2)$ |
| Элюирующая сила, ε^o в нормально-фазовой ВЭЖХ | $\varepsilon^o_{12} = \{ \varepsilon^o_1 + [\varepsilon^o_2(1+A+B) - \varepsilon^o_1] \varphi_2 \} / (1 + A \varphi_2 + B \varphi_2^2)$ |
| Поверхностное натяжение, σ , мН/м | $\sigma_{12} = \sigma_1 + A \sigma_1 \varphi_2 + (B \sigma_2 - A \sigma_1 - \sigma_1) \varphi_2^2 + (\sigma_2 - B \sigma_2) \varphi_2^3$ |

Наиболее эффективной оказалась гармоническая трехпараметрическая зависимость вида

$$\Delta T = \Delta T_e \cdot \sin \left[\frac{\pi}{2} \frac{1 - \exp(-\alpha n)}{1 - \exp(-\alpha)} + \sigma(n - n_e) \frac{\pi}{2} \frac{N}{N_1} \right], \quad (1)$$

где ΔT_e – величина экстремума функции $\Delta T(n)$. В уравнении (1) введены обозначения $N = n - n_e$ и $N_1 = 1 - n_e$ и $\sigma(n_e)$ – ступенчатая функция

$$\sigma(N) = \frac{1}{2} + \frac{\arctan(AN)}{\pi}, \quad (2)$$

при произвольных больших значениях параметра A (в данной работе принято $A = 1000$). Функция $\sigma(n)$ в узком интервале $[-A^{-1}; A^{-1}]$ быстро меняется от 0 до 1. Параметры регрессии ΔT_e , α , n_e , определяются из условия минимизации интегральной по эмпирическому массиву ошибки аппроксимации. При этом параметр ΔT_e , рассчитывается независимо от остальных и равен экстремальному значению неаддитивной поправки. В противоположность этому значения параметров α , n_e , определяющих положение экстремума и значения производных на границах интервала концентраций, связаны между собой. Вследствие этой взаимосвязи алгоритм определения параметров α , n_e является итерационным.

Функция (1) удовлетворяет всем сформулированным требованиям. Во-первых, аргумент гармонической функции на интервале концентраций $[0, 1]$ монотонно растет от 0 до π , что автоматически обеспечивает нулевые значения на границах интервала и наличие экстремума при значении аргумента, равном $\pi/2$, при этом значение этого экстремума равно ΔT_e . А увеличение параметра α сдвигает положение экстремума в область резко неэквимолярного состава смеси. Производные функции $\Delta T(n)$ в окрестностях граничных точек принимают конечные и различные по знаку значения.

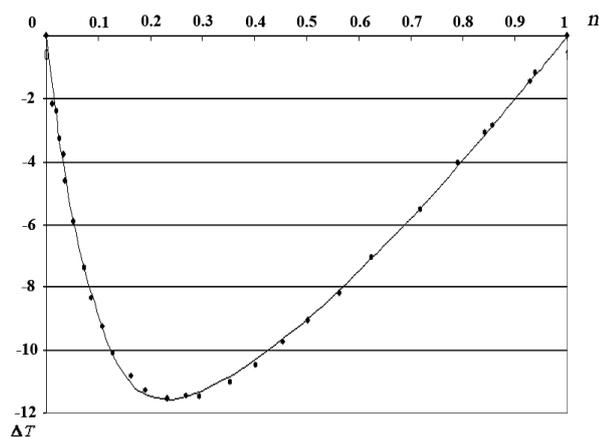


Рис. 2. Зависимость неаддитивной части изобары температуры кипения системы «метанол-вода» от мольной доли метанола

Описание эмпирических изобар уравнением (1), аргументом которого является концентрация одного из компонентов, не является полностью перестановочно инвариантным. Однако, выражая концентрацию n через инвариантный мультипликативный аргумент $\Phi = n_1 n_2 = n(1-n)$ в виде

$$n = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \Phi}; \quad 0 \leq \Phi \leq \frac{1}{4}, \quad (3)$$

можно получить полностью инвариантное представление.

Было установлено, что для большинства водно-органических растворов интегральная по полному эмпирическому множеству относительная погрешность регрессии (1) на эмпирических массивах меньше чем 10^{-2} , что достаточно для большинства практических приложений.

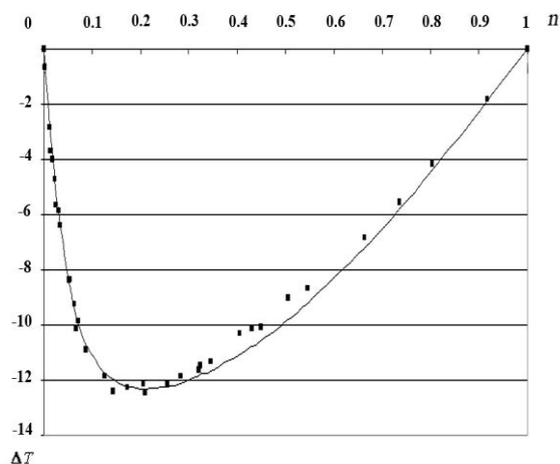


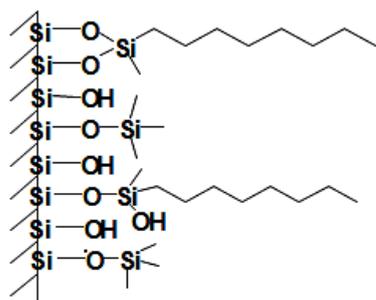
Рис. 3. Зависимость неаддитивной части изобары температуры кипения системы «этанол-вода» от мольной доли этанола

Таким образом, наши исследования и анализ имеющихся данных свидетельствует о значительном вкладе стохастических процессов, связанных с погрешностями эмпирических данных, в ошибку регрессионного описания. Это требует разработки методов выделения стохастического и детерминированных вкладов в эмпирические массивы и формулирования алгоритмов регрессионного описания детерминированной компоненты [9].

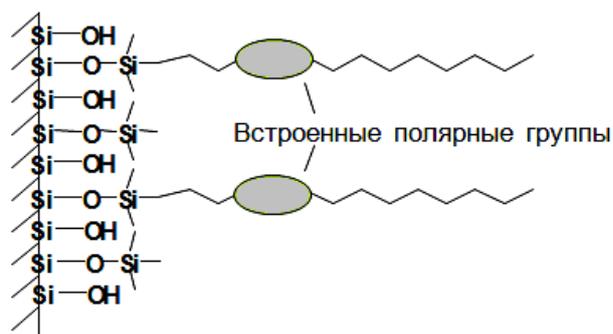
Инвариантное описание зависимостей изотерм и изобар «состав – свойство» выглядит несколько громоздко «на бумаге», но позволяет, как минимум, в два раза сократить информацию, вводимую в базы знаний и базы данных экспертных и информационно-аналитических систем, оперирующих этими базами. Дальнейшее уменьшение погрешности регрессий возможно как за счет модификации базиса и путем уменьшения экспериментальных ошибок.

Свойства сорбентов. Сорбенты подразделяют на группы по химической природе матрицы сорбента, по типам и по методу химической обработки этой матрицы, делающей ее пригодной для использования в определенном варианте ВЭЖХ. Чаще всего это пористые сорбенты на основе силикагеля, оксида алюминия или циркония, а также пористые сорбенты на органической полимерной основе. На их поверхности прививают неионогенные, ионогенные и смешанные неорганические и органические группы. Варьируя природу привитых групп можно менять параметры удерживания аналитов, добиваясь оптимальности аналитической методики. В настоящее время известно более 500 сорбентов с различными функциональными группами, прививаемыми к их поверхности [5-9]. Это более дорогой подход, чем варьирование состава элюента, но иногда только таким образом можно добиться положительного результата.

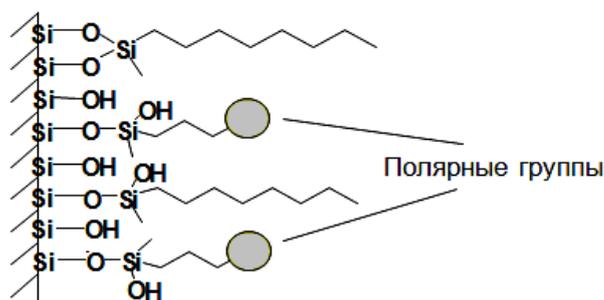
Современное поколение сорбентов для ВЭЖХ – микрочастицы диаметром от 1.5 до 10 мкм, главным образом, на основе силикагеля и на основе пористых полимеров. Они могут быть как нерегулярной, так и сферической формы, иметь большую или меньшую степень однородности частиц. Лучшие сорбенты содержат до 90% основной фракции. Диаметр пор d_p может колебаться в зависимости от области применения сорбента от 6 до 10^4 нм, удельная площадь поверхности $S_p=10-600$ м²/г, удельный объем пор $V_p=0.3-1.3$ см³/г.



«Классический» эндкеппинг



Экранированные полярные группы



Гидрофильный эндкеппинг

Рис. 4 Свойства сорбентов

Предпочтение в современной аналитической практике отдают ВЭЖХ с обращенно-фазовым режимом хроматографирования. Для этих целей используют силикагели, на поверхности которых ковалентно привиты алкильные группы C_2 - C_8 , C_{18} , фенильные, алкиламино-, amino-, нитро-, диольные группы и др. Степень покрытия поверхности сорбента (преимущественно, силикагеля) органическим модификатором обычно составляет 10-60%. Наличие остаточных силанольных групп приводит к тому, что адсорбционный и ионообменный механизмы удерживания всегда сопутствуют обращенно-фазовому. Для подавления влияния силанольных групп сорбенты подвергают эндкеппингу, в результате которого возрастает гидрофобность поверхности, но есть примеры применения и полярных эндкеппирующих групп. Внедрены в практику сорбенты с полярной вставкой. В них в гидрофобную группу вставлен полярный фрагмент - полярные функциональные группы, такие как амидная, карбаматная или сложно эфирная и др. группы. Ниже приведены примеры химически модифицированных неподвижных фаз.

Вместе с тем, даже в обращенно-фазовом варианте удерживание по нормально-фазовому (адсорбционному) механизму обязательно имеет место. Его доля возрастает в зависимости от состава элюента, типа сорбента и, конечно, строения сорбата (аналита). Конкурирующими механизмами удерживания можно управлять, меняя природу привитых групп и состав подвижной фазы.

Свойства сорбатов. Очевидно, что при выборе условий ВЭЖХ смеси веществ (сорбента, элюента, метода детектирования и т.д.) необходимо исходить в первую очередь из физико-химических свойств разделяемых соединений. К таким свойствам следует отнести их молекулярную массу, полярность, растворимость, оптические, флуоресцентные, рефракционные и электрохимические свойства, способность к тем или иным межмолекулярным взаимодействиям, позволяющим реализовать обратимую и селективную сорбцию.

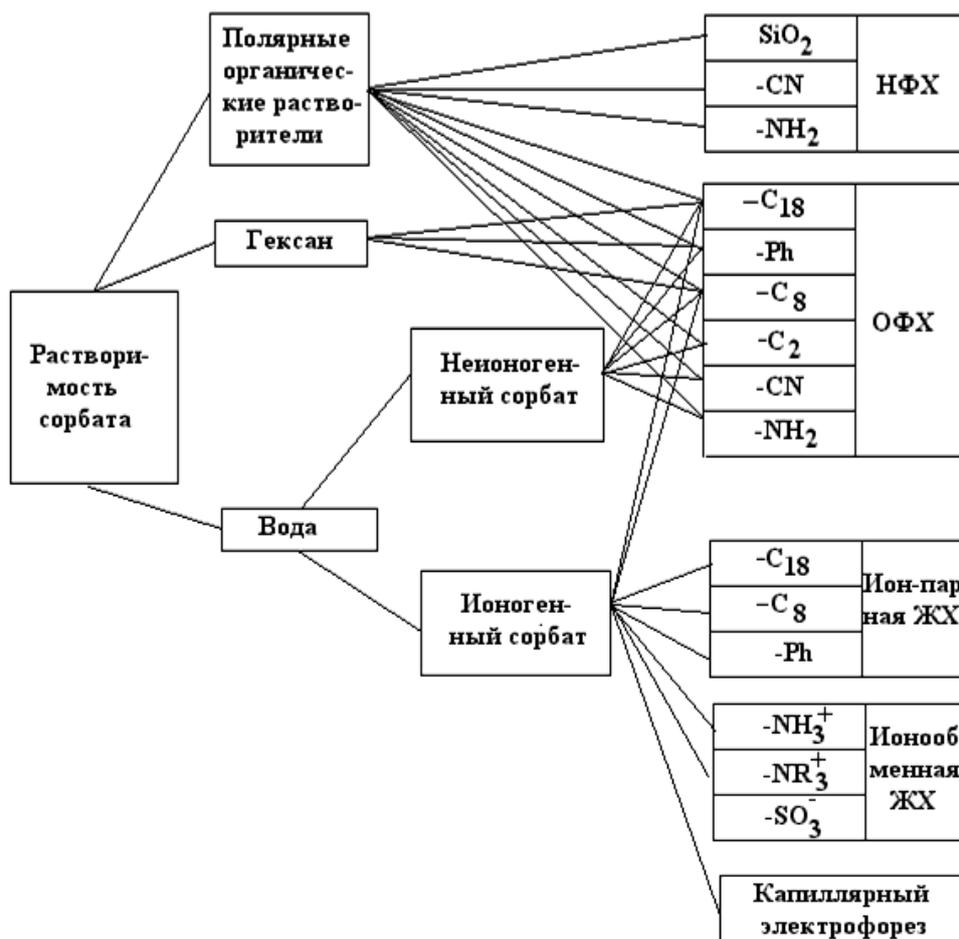


Рис. 5. Схема выбора варианта ВЭЖХ для разделения органических соединений, исходя из их растворимости в органических растворителях и в воде [9]

Гидрофобно-гидрофильный баланс хроматографической системы

Если не брать в расчет легколетучие компоненты, которые удобно анализировать методом газовой хроматографии, то на первое место выдвигается растворимость сорбата (рис. 4). Гидрофильность и гидрофобность сорбатов детально обсуждена в книге [9]. Следует отметить, что принципы, позволяющие прогнозировать растворимость вещества, разработаны еще недостаточно строго. Растворимость определяется физическим и химическим сродством молекул растворителя и растворяемого вещества, соотношением энергий взаимодействия однородных и разнородных компонентов раствора. Если преобладает взаимодействие разнородных молекул, растворимость относительно велика, а часто и неограниченна; если преобладает взаимодействие одинаковых молекул, растворимость обычно невелика. Как правило, хорошо растворяются друг в друге подобные по физическим и химическим свойствам вещества («подобное растворяется в подобном»). Так, обычно вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, жидкий аммиак), а неполярные вещества – в неполярных растворителях (бензол, хлороформ, сероуглерод).

В научной школе ВГТУ разрабатывается подход к оптимизации условий анализа методом ВЭЖХ, исходя из учета гидрофобно-гидрофильного баланса (ГГБ) в хроматографической системе сорбат – элюент – сорбент (СЭС). Если сорбат гидрофобен, он имеет повышенное сродство к гидрофобному растворителю и гидрофобному сорбенту, а если гидрофилен, то, напротив, он имеет более высокое сродство к гидрофильным компонентам СЭС. Чтобы получить приемлемые параметры удерживания сорбата на колонке (например, не слишком долгое и не слишком быстрое время удерживания) необходимо уже на стадии прогноза условий ВЭЖХ априори учитывать ГГБ каждого составляющего СЭС.

В качестве критерия гидрофобности сорбатов широко признан такой критерий гидрофобности, как логарифм коэффициента распределения вещества между водой и 1-октанолом ($\log P$). Этот показатель найден экспериментально для мно-

гих сотен органических соединений с низкой и умеренно большой молекулярной массой (<300 дальтон). Нами предлагается использовать не экспериментальные, а расчетные по алгоритму Bio Bite[®] значения $\log P$, их обозначают как $C\log P$. Их преимущество в том, что при расчете учитываются внутримолекулярные взаимодействия функциональных групп, индукционные и мезомерные электронные эффекты, они хорошо коррелируют с экспериментом, но для их нахождения не надо проводить «хлопотные» эксперименты или проводить литературный поиск, достаточно ввести структурную формулу в компьютерную программу, например в известный пакет ПО «ChemBioOffice». Обычно величина для органических соединений $C\log P$ варьирует от -3 до +20. Сорбаты с отрицательными значениями $\log P$ и $C\log P$ можно отнести к гидрофильным; сорбаты с величинами $\log P$ и $C\log P$ равными 0.5-2.0 можно отнести к низкогидрофобным; сорбаты с $M=100-500$ имеют гидрофобность $H=4.0-20$ (величины $\log P$ и $C\log P$ равны 2.0-6.0), они являются в основном гидрофобными. Есть и высокогидрофобные сорбаты (величины $\log P$ и $C\log P >6.0$), имеющие специфическое хроматографическое поведение [9]. Алгоритм BioBite[®] также не дает возможности рассчитать $C\log P$ для структур с 30-ю атомами С. В табл. 3 приведены для демонстрации примеры значений гидрофобности некоторых соединений.

Что касается оценки ГГБ сорбентов, следует отметить, что у исследователей единых подходов нет. Обычно применяют реперные вещества, относительные параметры удерживания которых принимают за оценку гидрофобности той или иной неподвижной фазы друг относительно друга. Это связано с тем, что даже при наличии одинаковых функциональных групп на поверхности сорбенты отличаются степенью покрытия, качеством эндкеппирования и т.д.

В тоже время оценить гидрофобность самих функциональных групп не представляет особой проблемы, если взять за основу применение расчетов $C\log P$ для модельных соединений, содержащих данные группы:

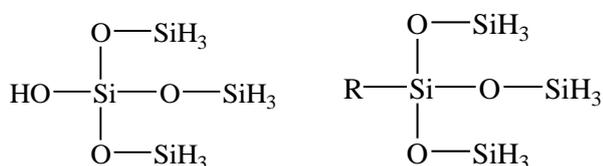


Таблица 3

| Гидрофобность некоторых органических соединений | | | | | |
|---|----------|-----------|---------------------|----------|-----------|
| Сорбент | $\log P$ | $C\log P$ | Сорбент | $\log P$ | $C\log P$ |
| Адреналин | 0.75 | -0.38 | 2-нафтол | 2.87 | 1.74 |
| Аланин | -2.83 | -3.12 | 2-нафтойная кислота | 2.59 | 3.06 |
| Анилин | 0.90 | 0.81 | 2-нафтиламин | 2.27 | 1.99 |
| Антрацен | 4.03 | 4.49 | Никотин | 0.93 | 0.88 |
| Ацетофенон | 1.35 | 1.58 | Пирокатехин | 0.91 | -0.1 |
| Бензойная кислота | 1.86 | 1.89 | Пиперидин | 0.6 | 1.39 |
| Валин | -0.01 | -2.29 | Пирогаллол | 0.87 | -0.70 |
| Гваякол | 1.33 | 1.32 | Резорцин | 0.80 | -0.1 |
| Гидрохинон | 0.56 | -0.1 | Сахарин | 0.35 | 0.72 |
| Глюкоза | -2.38 | -2.42 | Тиофен | 1.81 | 1.79 |
| 2,4-динитроанилин | 0.97 | 1.75 | Тиофенол | 2.22 | 1.92 |
| 2,4-динитрофенол | 1.4 | 1.82 | Тирозин | -2.15 | -2.22 |
| Дифениламин | 3.44 | 3.62 | Триптофан | -1.07 | -1.57 |
| Диэтилфталат | 2.46 | 2.62 | Треонин | -1.43 | -2.43 |
| Индол | 2.13 | 2.18 | Фенилаланин | -1.49 | -1.56 |
| Ионол | 5.54 | 5.43 | Фенол | 1.64 | 1.48 |
| Каротин | 10.84 | 15.23 | Флороглюцин | 0.87 | -0.77 |
| Кофеин | -0.65 | -0.35 | Фруктоза | -3.29 | -2.83 |

Таблица 4

Гидрофобность типичных поверхностных функциональных групп, привитых на силикагель

| Обозначение | Привитая фаза | $C\log P_{HF}$ |
|-------------------------------|---|----------------|
| немодифицированный силикагель | $\equiv Si-OH$ | -2.17 |
| C ₁ | -CH ₃ | -0.25 |
| Diol | -CH(OH)CH ₂ -OH | -1.15 |
| Nitryl, CN | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -CN | -0.03 |
| Nitro, NO ₂ | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -NO ₂ | -0.06 |
| Amino, NH ₂ | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH ₂ | -0.21 |
| C ₄ | -CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ | 1.34 |
| C ₈ | -CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃ | 3.45 |
| Phenyl | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅ | 2.23 |
| Fluophase PFP | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -C ₆ F ₅ | 2.73 |
| ODS, C ₁₈ | -CH ₂ (CH ₂) ₁₆ CH ₃ | 8.74 |
| Fluophase RP | -CF ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃ | 5.23 |

Предложенная шкала гидрофобности сорбентов (табл. 4) по этим расчетам может быть полезной при оценке полярных свойств, в первую очередь, индивидуальных привитых фаз, но в качестве первого приближения и для сорбента в целом. Расчеты не привязаны к величине «активности сорбента», которая сильно зависит от того, чем смочен сорбент, произошла ли его дезактивация или наоборот

активация за счет динамического модифицирования. Эти вторичные факторы, безусловно, очень важны в контексте описания конкретного хроматографического процесса, но исходной информацией о сорбенте является та, которая характеризует его химическое строение.

Таблица 5

Эмпирическая миксотропная серия растворителей и критерии гидрофобности в качестве меры смешиваемости

| Растворители | $\log P$ | $C\log P$ |
|-----------------------------|----------|-----------|
| Вода | - | -1.38 |
| Формаид | -1.07 | -1.51 |
| Ацетонитрил | 0.17 | -0.39 |
| Метанол | -0.27 | -0.87 |
| Уксусная кислота | -0.31 | -0.19 |
| Этанол | 0.07 | -0.24 |
| ИПС | 0.38 | 0.07 |
| Ацетон | 0.20 | -0.21 |
| Пропанол-1 | 0.55 | 0.29 |
| 1,4-Диоксан | -0.31 | -0.39 |
| Тетрагидрофуран | 0.4 | 0.53 |
| Бутан-2-ол | 0.87 | 0.6 |
| 2-Бутанон | 0.86 | 0.32 |
| Циклогексанон | 1.43 | 0.87 |
| Фенол | 1.64 | 0.57 |
| <i>трет</i> -Амиловый спирт | 1.09 | 1 |
| Бутан-1-ол | 0.97 | 0.82 |
| Этилацетат | 0.29 | 0.71 |
| Гексан-1-ол | 1.80 | 1.88 |
| Диэтиловый эфир | 0.76 | 0.87 |
| Бутилацетат | 1.20 | 1.77 |
| Диизопропиловый эфир | 1.40 | 1.49 |
| 1-Бромпропан | 1.90 | 2.13 |
| Дибутиловый эфир | 2.57 | 2.99 |
| Дихлорметан | 1.01 | 1.25 |
| Хлороформ | 1.67 | 1.95 |
| 1,2-Дихлорэтан | 1.66 | 1.46 |
| 1,1,2-Трихлорэтан | 1.89 | 2.05 |
| 1,2-Дибромэтан | 1.9 | 1.74 |
| Бромэтан | 1.41 | 1.61 |
| Бензол | 2.03 | 2.14 |
| Хлорпропан | 1.78 | 1.99 |
| Трихлорэтилен | 2.19 | 2.63 |
| Толуол | 2.52 | 2.64 |
| Тетрахлорметан | 2.86 | 2.88 |
| Циклопентан | 2.82 | 2.8 |
| Циклогексан | 2.50 | 3.35 |
| Гексан | 3.00 | 3.87 |
| Гептан | 3.42 | 4.40 |

Гидрофобность растворителей также можно оценить по величине $ClogP$ (табл. 5). Такая оценка полезна при определении смешиваемости растворителей. Растворители с отрицательными или близкими к нулю критериями полностью или частично смешиваются между собой, и растворители с положительными критериями гидрофобности неограниченно или частично смешиваются между собой. Чем больше разница в значениях критерия, тем маловероятней их совместимость. Однако диапазон изменения $ClogP$ у растворителей слишком узкий, он не позволяет использовать этот критерий для более тонкой оценки ГГБ элюентов. Для этих целей был разработан критерий липофильности R_L , полученный путем редукции из широко известных в хроматографии и физической химии растворителей 4 параметров P' , δ_T , ε_r и $E_T(30)$, характеризующих полярные и гидрофобно-гидрофильные свойства растворителей (табл. 6). Они подробно рассмотрены в [1-10].

Таблица 6

Обобщенный критерий липофильности R_L индивидуальных растворителей

| Растворитель | R_L | Растворитель | |
|----------------------|-------|------------------|-------|
| Декан | 100 | 1-Октанол | 71.15 |
| Изооктан | 99.68 | Бутанол | 70.97 |
| Пентан | 99.55 | Пиридин | 70.96 |
| Циклогексан | 99.29 | 1-Пентанол | 68.75 |
| Гексан | 99.15 | Ацетон | 67.82 |
| Гептан | 98.56 | Нитробензол | 67.00 |
| Триэтиламин | 93.76 | 1-Бутанол | 63.71 |
| Тетрахлорметан | 92.71 | ИПС | 63.28 |
| Диизопропиловый эфир | 90.98 | Уксусная кислота | 61.55 |
| Диэтиловый эфир | 88.27 | 1-Пропанол | 60.91 |
| Толуол | 87.93 | ДМФА | 57.12 |
| Бензол | 86.56 | Этанол | 56.03 |
| Бромэтан | 83.28 | Ацетонитрил | 55.34 |
| ТГФ | 79.00 | Нитрометан | 53.28 |
| 1.4-Диоксан | 78.29 | ДМСО | 51.59 |
| Этилацетат | 78.16 | Метанол | 45.66 |
| Хлороформ | 78.00 | Формаид | 16.17 |
| Дихлорметан | 76.96 | Вода | 0 |

Учитывая, что в обращенно-фазовой ВЭЖХ вода является разбавителем, и ее элюирующая сила в этом режиме равна 0, а главным критерием эффективности модификатора является его химическое сродство с октадецильной привитой фазой сорбента, критерий R_L может характеризовать элюирующую силу модифика-

тора. Максимальное значение этого критерия принадлежит декану ($R_L=100$), а для воды липофильность $R_L=0$. Возможность применения этого критерия в качестве критерия элюирующей силы растворителя в обращенно-фазовой ВЭЖХ обсуждена в книге [9].

Таким образом, зная ГГБ сорбатов, для них, применяя оптимизационные процедуры, можно априори подбирать подходящие по значению ГГБ неподвижные и подвижные фазы, внося в условия ВЭЖХ необходимые корректировки, учитывающие состав анализируемых смесей, наличие в лаборатории тех или компонентов элюентов и тех или иных марок хроматографических колонок. Для этих целей представляется интересным провести статистический анализ экспериментальных условий ВЭЖХ, признанных специалистами пригодными для аналитической практики в контроле различных смесей сорбатов, установить общие закономерности смещения ГГБ систем СЭС в целом при переходе режима хроматографирования от нормально-фазного к обращенно-фазному механизму, и наоборот.

Список литературы

1. Snyder L. R., Kirkland J. J., and Glajch J. L., *Practical HPLC Method Development*, 2nd Ed., 1997. J. Wiley, New York. 260 p.
2. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. – М. : Мир, 1989. – 399 с.
3. Садек П. Растворители для ВЭЖХ. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2006. – 704 с.
4. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
5. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Востров И.А. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Водолей. Воронеж, 2004. – 528 с.
6. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Физико-химические системы сорбат – сорбент – элюент в жидкостной хроматографии. ВГУ: Воронеж, 2003. –300 с.
7. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. ВГУ. Воронеж, 2003. 300 с.

8. Долгоносов А.М., Рудаков О.Б., Суровцев И.С., Прудковский А.Г. Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования. Воронеж, 2013. 400 с.

9. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В. ВЭЖХ. Сорбаты, сорбенты, элюенты. Воронеж. ВГАСУ. 2016. 205 с.

10. Суровцев И.С., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные системы и цифровые технологии в аналитике и контроле биологически активных веществ. ВГАСУ. Воронеж, 2013. 300 с.

11. Преображенский М.А., Рудаков О.Б., Кривнева Г.Г. и др. Инвариантное описание экспериментальных изотерм вязкости бинарных жидких систем, применяемых в хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы, 2013, Т.13, вып. 3, С. 298-306.

12. Преображенский М.А., Рудаков О.Б. Инвариантное описание экспериментальных изотерм физико-химических свойств гомогенных систем // Известия РАН. Серия химическая, 2014, №3, С.610-620.

13. Долгоносов А.М., Рудаков О.Б., Прудковский А.Г. Колоночная аналитическая хроматография: практика, теория, моделирование. СПб.: Лань, 2015. 467 с.

14. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. СПб.: Лань, 2015, 361 с.

Reference

1. Snyder L. R., Kirkland J. J, and Glajch J. L., Practical HPLC Method Development, 2nd Ed., 1997. J. Wiley, New York. 260 p.

2. Shunmakers P. Optimization of selectivity in chromatography. – М. :Mir, 1989. – 399 s. (in Russian).

3. Sadek P. Solvents for HPLC. - М.: Binom. Laboratorija znaniy, 2006. – 704 s. (in Russian).

4. Rajhardt K. Solvents and effects of environment in organic chemistry. – М.: Mir, 1991. – 763 s. (in Russian).

5. Rudakov O.B., Selemenev V.F., Vostrov I.A. i dr. Chromatograph's satellite. Methods of liquid chromatography. Vodolej. Voronezh, 2004. – 528 s. (in Russian).
6. Rudakov O.B., Selemenev V.F. The physico-chemical system, the sorbate – sorbent – eluent in liquid chromatography. VGU: Voronezh, 2003. –300 s. (in Russian).
7. Rudakov O.B. Solvent as a means of process control in liquid chromatography. VGU. Voronezh, 2003. 300 s. (in Russian).
8. Dolgonosov A.M., Rudakov O.B., Surovcev I.S., Prudkovskij A.G. Analytical column chromatography: practice, theory, modeling. Voronezh, 2013. – 400 s. (in Russian).
9. Rudakov O.B., Selemenev V.F., Rudakova L.V. HPLC. The sorbates, sorbents, eluents. Voronezh. VGASU. 2016.– 205 s. (in Russian).
10. Surovcev I.S., Rudakova L.V., Rudakov O.B. Information systems and digital technologies in the Analytics and control of biologically active substances. VGASU. Voronezh, 2013. – 300 s. (in Russian).
11. Preobrazhenskij M.A., Rudakov O.B., Krivneva G.G. i dr. Invariant description of experimental isotherms of viscosity of binary liquid systems used in chromatography// Sorbcionnye i hromatograficheskie processy, 2013, T.13, vyp. 3, s .298-306 (in Russian).
12. Preobrazhenskij M.A., Rudakov O.B. Invariant description of experimental isotherms of physicochemical properties of homogeneous systems// Izvestija RAN. Serija himicheskaja, 2014, №3, s.610-620 (in Russian).
13. Dolgonosov A.M., Rudakov O.B., Prudkovskij A.G. Analytical column chromatography: practice, theory, modeling. SPb.: Lan', 2015. – 467 s. (in Russian).
14. Rudakova L.V., Rudakov O.B. Information technology in the analytical control of biologically active substances]. SPb.: Lan', 2015, 361 s. (in Russian).

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

Рудакова Людмила Васильевна – д-р хим. наук, зав. кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии Воронежского государственного медицинского университета им. Н.Н. Бурденко

Селеменев Владимир Федорович – д-р хим. наук, зав. кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета

ПЕРСОНАЛИИ

Рудаков Олег Борисович (К 60-летию)



Рудакову Олегу Борисовичу, известному химику-аналитику, 16 октября 2017 г. исполнилось 60 лет. Рудаков Олег Борисович родился в районном поселке Павловск Алтайского края. В 1975 г. он на одни пятерки окончил среднюю школу в совхозе Комсомольский Павловского района Алтайского края. В 1980 г. окончил с отличием Алтайский госуниверситет (г. Барнаул) по специальности «Химия», квалификация «химик-преподаватель». Ученую степень кандидата химических наук получил после очной аспирантуры в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского АН

СССР (Москва) в 1986 г. Тема кандидатской диссертации: «Эффекты высокого давления и механизм термических превращений кремнийорганических пероксидов в жидкой фазе». В 1993 г. ему присвоено ученое звание старшего научного сотрудника по специальности «Технология продуктов тонкого органического синтеза», а в 1998 г. – ученое звание доцента по кафедре органической химии.

Выполняя научные исследования в области физической, органической и аналитической химии, Олег Борисович освоил самые различные методы химического анализа органических соединений – ГЖХ и ВЭЖХ, ИК-спектроскопию, спектрофотометрию и другие оптические методы. В 2005 г. он защитил диссертацию «Экспертная система для жидкостной хроматографии: принципы построения и применение в химическом анализе», получив степень доктора химических наук. В 2006 г. он получил звание профессор по кафедре химии.

Свою трудовую деятельность Рудаков О.Б. начал с должности ассистента кафедры органической химии Алтайского госуниверситета в 1980 г. В 1982-1983 гг. он прошел действительную службу в Советской Армии в г. Комсомольске-на-Амуре, дослужив от рядового до старшины, после чего ему было присвоено воинское звание лейтенант. После аспирантуры с 1986 г. работал старшим преподавателем на кафедре физической химии АГУ. С 1988 по 1994 г. работал в Алтайском Филиале НИИХИМФОТОПРОЕКТ (г. Яровое) в должностях старшего научного сотрудника, зав. сектором хроматографии и зав. аналитической лабораторией, затем зав. межрайонной лаборатории Санэпиднадзора (г. Славгород). С 1994 по 2004 г. он работал доцентом кафедры органической химии ВГТА (г. Воронеж), с 2012 по 2015 г. Рудаков О.Б. занимал должность проректора по науке и инновациям ВГАСУ, при этом он с 2004 по 2016 г. работал зав. кафедрой химии Воронежского ГАСУ. С 2016 г. после того, как ВГАСУ вошел в состав опорного университета (ВГТУ), он работает зав. кафедрой химии и химической технологии материалов этого университета.

Тематика научных трудов Рудакова О.Б. – контроль и диагностика качества и безопасности пищевых продуктов и различных технических и строительных материалов, исследование структуры материалов и их физико-химических свойств, разработка методик анализа и прогнозирования свойств материалов, совершенствование способов определения состава химической, бытовой и пищевой продукции, экотоксикантов, контаменантов методами жидкостной и газовой хроматографии, спектрофотометрии и цветометрии. Значительная часть его исследований посвящена физико-химическим и техническим свойствам индивидуальных и смешанных растворителей, оптимизации составов смешанных экстрагентов и подвижных фаз, применяемых в экстракционно-хроматографических методах химического анализа органических соединений. Кроме этого Рудаков О.Б. посвятил часть своих разработок проблемам пожаровзрывобезопасности.

Рудаков О.Б. отличается высокой публикационной активностью, в списке его трудов более 1000 публикаций, он автор или соавтор более 500 публикаций, включенных в базу РИНЦ, 40 – в базу Web of Science. Он называет себя то ли в

шутку, то ли всерьез «научным журналистом». В списке трудов Рудакова О.Б. 30 монографий и учебных пособий, 28 патентов. Олег Борисович уделяет большое внимание просветительской, издательской и научно-педагогической деятельности. Его книги написаны не только для узких специалистов, например, в области жидкостной хроматографии, а для широкой аудитории от студентов до технических работников аналитических лабораторий, оставаясь вместе с тем интересными и для ученых. Рудаков О.Б. активно участвовал в подготовке фундаментального многотомного издания - Большой Российской Энциклопедии, в которую он написал 200 статей по химической тематике. В настоящее время он является членом редколлегии научного журнала «Сорбционные и хроматографические процессы», главным редактором журнала «Химия, физика и механика материалов», который с 2008 г. издавался как «Научный Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения». Под его научным руководством успешно выполнено 8 кандидатских работ, он осуществлял научное консультирование 3 докторантов, успешно защитивших свои докторские диссертации. Таким образом, Рудаков О.Б. создал свою научную школу. Соавторами совместных с ним работ являются более 300 молодых ученых и коллег.

За значительные заслуги в сфере образования и многолетний добросовестный труд Минобрнауки России присвоило в 2017 г. Рудакову О.Б. почетное звание «Почетный работник сферы образования Российской Федерации».

Ниже приведены наиболее востребованные среди специалистов и молодых ученых книги, подготовленные в соавторстве с Рудаковым О.Б.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Востров И., Филиппов А.А. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. - Воронеж:Водолей, 2004, 528 с.
2. Рудаков О.Б., Пономарев А.Н., Полянский К.К., Любарь А.В. Жиры. Химический состав и экспертиза качества М.:Дели Принт. 2005, 312 с.
3. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б., Славинская Г.В., Дроздова Н.В. Пигменты пищевых производств (Меланоидины). - М.:ДелиПринт, 2008, 246 с.

4. Полянский К.К., Рудаков О.Б., Подпоринова Г.К., и др. *Натуральные и искусственные подсластители. свойства и экспертиза качества.* М.: ДелиПринт, 2009. 252 с.
5. Рудаков О.Б., Королькова Н.В., Полянский К.К., и др. *Технохимический контроль жиров и жирозаменителей.* Санкт-Петербург: Лань. 2011. 576 с.
6. Хорохордина Е.А., Подолина Е.А., Рудаков О.Б. *Жидкостная экстракция смешанными растворителями. Применение в химическом анализе фенолов.* Саарбрюккен. LAP Lambert Academic Publishing, 2012, 240 с.
7. Кукина О.Б., Слепцова О.В., Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. *Аналитическая химия. Учебное пособие.* Воронеж, ВГАСУ, 2014. 162 с.
8. Долгоносов А.М., Рудаков О.Б., Прудковский А.Г. *Колоночная аналитическая хроматография: практика, теория, моделирование.* - Санкт-Петербург, Лань 2015. 467 с.
9. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. *Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ.* Санкт-Петербург: Лань, 2015. 361 с.
10. Жаркова И.М., Рудаков О.Б., Полянский К.К., Росляков Ю.Ф. *Лецитины в технологиях продуктов питания.* - Воронеж: ВГУИТ, 2015. 256 с.
11. Рудаков О.Б., Лесникова Э.П., Семенова И.Н., Полянский К.К. *Товарный менеджмент и экспертиза жировых товаров.* Санкт-Петербург: Лань, 2015. 304 с.
12. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В. *ВЭЖХ. Сорбаты, сорбенты и элюенты.* – Воронеж: ВГТУ. 2016. 205 с.
13. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А. *Экспрессные методы контроля качества и безопасности технических материалов.* – Воронеж, ВГТУ, 2017, 105 с.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| <i>МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ</i> | |
| Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Усачев С.М., Хорохордин А.М. Цифровой цветометрический контроль минеральных добавок в цемент..... | 3 |
| <i>МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ</i> | |
| Перцев В.Т., Леденев А.А., Халилбеков Я.З., Пирбайматов А.А. Классификационные группы и факторы, определяющие эффективность органоминеральных добавок для бетона..... | 14 |
| Перцев В.Т., Леденев А.А., Ноаров В.Б., Халилбеков Я.З. Расширение сырьевой базы компонентов органоминеральных добавок для бетона..... | 25 |
| <i>НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ</i> | |
| Небольсин В.А. О некоторых размерных эффектах в процессах роста нитевидных нанокристаллов..... | 33 |
| <i>ПОЖАРНАЯ, АВАРИЙНАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ</i> | |
| Беззапонная О.В., Головина Е.В., Акулов А.Ю., Калач А.В., Калач Е.В. Совершенствование огнезащитных вспенивающихся составов для использования на объектах нефтегазового комплекса..... | 77 |
| <i>НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ ШКОЛЫ</i> | |
| Хорохордина Е.А., Рудакова Л.В., Селеменев В.Ф. Научно-педагогическая школа хроматографии и экстракции Воронежского государственного технического университета..... | 94 |
| <i>ПЕРСОНАЛИИ</i> | |
| Селеменев В.Ф., Калач А.В., Перцев В.Т. Рудаков Олег Борисович (к 60-летию)..... | 121 |

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

№ 2 (15), 2017

Научный журнал

В авторской редакции

*Подписано в печать 29.12.2017. Формат 60x84 1/8. Уч.-изд. л. 7,1. Усл. печ. л. 15,8.
Бумага писчая. Тираж 500 экз. Заказ № 383.*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394026 Воронеж, Московский проспект, 14

Отдел оперативной полиграфии ВГТУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84