



ISSN 2587-9006

Воронежский государственный
технический университет

Химия, физика и механика
материалов

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выпуск 2(33), 2022

ISSN 2587-9006

*ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»*

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
- ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ
- ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА
- ДИАГНОСТИКА И КОНТРОЛЬ. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
- ИСТОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

Выпуск № 2 (33), 2022

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит 4 раза в год

Учредитель и издатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»
Адрес учредителя и издателя: 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

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

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

Редакционная коллегия:

Д-р техн. наук, проф. О.В. Артамонова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Д.Е. Барабаш (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р хим. наук, проф. А.В. Белик (г. Челябинск, ЧГУ), д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук, проф. А.Ф. Бурьянов (г. Москва, МГСУ), д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф., акад. РАН В.М. Иевлев (г. Москва, МГУ), д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р физ.-мат. наук, проф. Ю.Е. Калинин (г. Воронеж, ВГТУ), д-р физ.-мат. наук, проф. В.А. Козлов (г. Воронеж, ВГТУ), д-р техн. наук Д.Н. Коротких (г. Москва, МГСУ); д-р техн. наук, проф. В.Я. Манохин (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. В.Я. Мищенко (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. С.И. Лазарев (Тамбов, ТГТУ), д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. Г.В. Несветаев (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, доц. В.А. Небольсин (г. Воронеж, ВГТУ), д-р техн. наук, проф. Г.И. Овчаренко (г. Барнаул, АлтГТУ), д-р техн. наук, проф. С.Л. Подвальный (Воронеж, ВГТУ), д-р техн. наук, проф. К.К. Полянский (г. Воронеж, ВФ РЭУ им. Г.В. Плеханова); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р техн. наук, проф. Ш.М. Рахимбаев (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова); д-р хим. наук, проф. Г.В. Славинская (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Г.С. Славчева (г. Воронеж, ВГТУ), д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р техн. наук, проф. У.М. Турдалиев (Республика Узбекистан, АндМИ), проф. О.Л. Фиговский (Haifa, Israel, IPAO), д-р техн. наук, проф. О.Н. Филимонова (г. Воронеж, ВГУИТ), д-р техн. наук Н.В. Шелехова (г. Москва, ВНИИПБТ), д-р техн. наук, проф. Е.С. Шинкевич (г. Одесса, Одесский архитектурно-строительный университет, Украина), д-р физ.-мат. наук, проф. М.В. Шитикова (г. Воронеж, ВГТУ).

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

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

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции.

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6419
тел.: +7(473) 2369350, +7(473)2717617
E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru, lgkkn@rambler.ru

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2022

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Долгих А.С., Ерохина О.В., Кукина О.Б. Изучение свойств гидрогелей.....	4
Шведова М.А., Артамонова О.В., Ракитянская А.Ю. Исследование микроструктуры наномодифицированных цементных систем твердения методом сканирующей электронной микроскопии.....	19
Свейти Ю., Новиченкова Т.Б., Петропавловский К.С., Бурьянов А.Ф., Петропавловская В.Б. Дисперсно-армированные гипсовые композиции.....	32

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Шабловский Я.О. Высокочастотный динамический контроль гетерогенных окислительных реакций.....	46
---	----

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Калинин Ю.Е., Макагонов В.А., Фошин В.А., Каширин М.А. Влияние термообработки на структуру и физические свойства многослойных тонких пленок (ZnO/C) ₂₅	62
---	----

ДИАГНОСТИКА И КОНТРОЛЬ. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Хорохордин А.М., Хорохордина Е.А., Матюхин Д.Т., Рудаков О.Б. Физико-механическая оценка качества линолеума	86
Бойматов О.Ф., Хошимова Ф.Ф., Манохин В.Я. Исследование огнестойкости строительных конструкций из полимерных материалов.....	98

ИСТОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

Рудаков О.Б., Рыбакова Е.В. Хроматография и мы. К 150-летию со дня рождения М.С. Цвета.....	108
---	-----

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 666.972.1

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОГЕЛЕЙ

*А.С. Долгих, О.В. Ерохина, О.Б. Кукина**

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

**Адрес для переписки: Кукина Ольга Борисовна,
e-mail: u00136@vgasu.vrn.ru*

В работе рассмотрены тенденции и проблемы применения добавок для цементных бетонов. Осуществлен анализ отечественной и зарубежной литературы. Предложены требования к современным многокомпонентным полифункциональным добавкам для композиционных материалов на основе цемента.

Ключевые слова: гидрогели на основе акрила, цемент, химические добавки, механизмы структурообразования

STUDYING THE PROPERTIES OF HYDROGELS

*A.S. Dolgikh, O.V. Erokhina, O.B. Kukina**

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

**Corresponding author: Kukina Olga Borisovna, e-mail: u00136@vgasu.vrn.ru*

The paper discusses the trends and problems of the use of additives for cement concretes. The analysis of domestic and foreign literature is carried out, on the basis of which the classifications of various additives (in particular, silica-containing, superplasticizing and nano-additives) are given. The requirements for modern multicomponent multifunctional additives for cement-based composite materials are proposed.

***Keywords:** hydrogels based on acrylic, cement, chemical additives, structure formation mechanisms*

Введение. Современный мир сложно без полимерных материалов, особое место среди которых занимают полимерные гидрогели. С каждым годом их внедрение происходит в различных отраслях человеческой деятельности. Полимерные гидрогели - сшитые полимеры на основе гидрофильных макромолекул, способные к равновесному и обратимому набуханию в воде и водных растворах [1]. Величины степени так называемого свободного набухания лежат в интервале от 0,5-1 мл (слабонабухающие полимерные гидрогели) до нескольких литров (сильнонабухающие полимерные гидрогели) на 1 г сухого вещества и определяют области использования этих материалов.

Эти полимеры могут предлагаться на рынке в различной форме: гранулы, волокна, пенопласты, растворы и, подобно другим пластмассам, они могут соединяться с другими материалами для создания композитов или гибридов.

Полимерные гидрогели – это новое поколение материалов, обладающих уникальной способностью поглощать и удерживать большое количество воды. Гидрогели являются гидрофильными поперечно-сшитыми полимерами, способными набухать в воде и формировать нерастворимую объемную структуру. Этот вид полимерных гелей обладает сверхвысокой, по сравнению с другими материалами, способностью к абсорбции воды и водных растворов электролитов. Из-за подобного строения гидрогели могут удерживать в себе большое количество воды: до 2 кг на 1 г сухого полимера. Благодаря данному свойству их называют «молекулярными губками». Столь высокая способность поглощать

воду характерна для полиэлектролитных гелей, т.е. гелей, содержащих заряженные группы. Степень набухания полимерных гидрогелей зависит от природы макромолекул, главным образом от их сродства к воде, степени сшивания, доли ионогенных групп, а также от внешних условий (температуры, давления, рН и ионной силы раствора) [2].

Уравнения термодинамики качественно описывают зависимость степени набухания полимерных гидрогелей от назначенных параметров. Сильнонабухающие полимерные гидрогели обычно являются полиэлектролитами, при диссоциации в молекуле полимера ионы одного заряда, например положительные, остаются связанными с цепью, а отрицательные (т.е. противоионы) оказываются в свободном состоянии, в растворителе. Одноименно заряженные звенья полимерной сетки отталкиваются друг от друга, и благодаря этому цепи, исходно свернутые в клубки, сильно вытягиваются. В результате образец геля значительно увеличивается в размерах, т.е. набухает, поглощая растворитель.

Существенную роль в набухании играют низкомолекулярные противоионы, которые свободно перемещаются в растворителе внутри геля, иначе говоря, приобретают трансляционную энтропию, но покинуть его они не могут, так как это приведет к нарушению электронейтральности. Исходя из этого, поверхность образца геля оказывается непроницаемой для противоионов. Будучи запертыми, внутри, они стараются заполнить как можно больший объем, чтобы получить существенное преимущество в энтропии трансляционного движения. В результате создается «распирающее» осмотическое давление, за которым следует значительное набухание геля, подобно тому, как давление газа «надувает» воздушный шар. Итак, сильное набухание полиэлектролитных гелей в воде обусловлено как электростатическим отталкиванием одноименно заряженных звеньев, так и осмотическим давлением противоионов. Если количество заряженных звеньев невелико, гель в основном набухает за счет осмотического давления противоионов [3-5].

В последние годы весьма актуальной является тема применения полимерных материалов нового поколения в составе цемента, которые, помимо характерных им физико-химических свойств, обладают также возможностью целенаправленного изменения своих параметров относительно условий эксплуатации. Данной проблеме посвящено значительное количество исследований.

Разработка полимерных структур приводит к возможности получения и изучения сырья с уникальным набором физико-механических характеристик, определяемых микрогетерогенностью системы и фазовыми взаимодействиями на границе раздела фаз полимер – наполнитель, в том случае, когда конструкционные ресурсы полимерной матрицы уже исчерпаны. Применение в качестве модификаторов полимерной матрицы стеклянных наполнителей способствует решению комплекса выдвинутых задач от повышения деформационно-прочностных характеристик до получения материалов заданной геометрической формы, а создание нанокomпозиционных материалов делает возможным создание обилия новых «интеллектуальных» полимерных материалов. На данный момент использование полимерных нанокomпозитов обгоняет теоретические аспекты исследования взаимосвязи «состав — свойство». Нехватка информации о сеточной структуре акриловых СВА и композиций на их основе и взаимосвязи между составом и физико-химическими и механическими свойствами абсорбирующих материалов создаёт некий барьер при попытке расширения возможностей их применения, что делает этот вопрос крайне актуальным.

В связи с этим представляется целесообразным произвести исследования по изучению определённой области свойств гидрогелей, проявляющихся при смешивании изучаемого сырья с портландцементом.

Материалы и методы исследований. В работе использовались образцы гидрогеля полиакриловой кислоты $(C_3H_4O_2)_n$ (ПАК), полиакриламида $(C_3H_5NO)_n$ (ПАА) и смесь из ПАК и ПАА в пропорции 1:1, портландцемент М500 III/A – III 42,5 Н (ПЦ). Из перечисленных образцов получались системы,

состоящие из сухих компонентов: ПЦ+ПАК, ПЦ+ПАА, ПЦ+ПАА+ПАК. Далее однородно перемешанные сухие смеси смешивались с водой и получали растворы, которыми заполняли стальные формы кубиков размером $2 \times 2 \times 2$ см.

При работе с системой (ПЦ + вода) водо-цементное отношение В/Ц задавалось 0,27-0,33. При проведении эксперимента В/Ц устанавливалось в соответствии с реальными условиями. Для определения массы навески сухой смеси были проведены следующие расчеты. Объем образца $V_{\text{куб.}} = 8 \text{ см}^3$, следовательно, на 1 образец требуется 2,5 г цемента (теор.), $\rho_{\text{ПЦ}} = 3,1 \text{ г/см}^3$. При В/Ц = 0,27 теоретически необходимо воды на 1 образец $25 \cdot 0,27 = 6,75 \text{ г}$.

В лабораторных условиях для получения необходимой консистенции, пригодной для дальнейшего использования смеси, потребовалось больше воды, в результате чего было добавлено 8,05 мл воды. Таким образом, В/Ц (практ.) = 0,32. В ходе добавления воды, объем раствора увеличивается, следовательно, согласно практическому подбору и теоретическим подсчетам, на 1 образец требуется 18 г ПЦ и 5,76 воды (В).

В дальнейшем, при получении растворов готовили сухие формовочные смеси ПЦ с добавками 0,01%; 0,05%; 0,1% ПАК, ПАА и ПАК+ПАА и смешивали с водой при В/Ц=0,32.

Формование образцов, содержащих 0,01 %, 0,05 %, 0,1 % гидрогелей производилось при помещении растворов в формы для заливки. Предел прочности при сжатии твердеющих образцов определяли на 3, 7 и 28 сутки при помощи универсальной электромеханической испытательной системы Instron 5982 (рис. 1).



Рис. 1. Испытания прочности при сжатии твердеющих образцов на прессе

Результаты работы получены с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования имени профессора Ю.М. Борисова (проект №075-15-2021-662).

Результаты исследований. Физические характеристики и параметры за-
твердевших образцов соответствующих систем указаны в табл. 1.

Таблица 1

Физические характеристики и параметры образцов систем

№ п/п	Размеры, см×см×см	V, см ³	m, г	ρ , г/см ³
«ПЦ + ПАК+В»				
1	2,1×2×2,1	8,8	16,42	1,87
2	2,1×2×2	8,4	9,09	1,1
3	2,1×2×2	8,4	8,15	0,97
		$V_{cp} = 8,6 \text{ см}^3$		
«ПЦ + ПАА+В»				
1	2,1×2×2,1	8,8	16,8	1,9
2	2,1×2×2,1	8,8	7,77	0,88
3	2,1×2×2	8,4	7	0,83
		$V_{cp} = 8,6 \text{ см}^3$		
«ПЦ + ПАА+ПАК»				
1	2,1×2×2,1	8,8	13,77	1,56
2	2,1×2×2	8,4	12	1,36
3	2,1×2×2	8,4	9	1,07
		$V_{cp} = 8,5 \text{ см}^3$		
«ПЦ+В»				
1	2×2×2	8	18,9	2,36
2	2×2×2	8	18,87	2,36
3	2×2×2	8	18,88	2,36
		$V_{cp} = 8 \text{ см}^3$		

Результаты испытаний на прочность образцов разных систем представлены на рис. 1-2., табл. 2.

Таблица 2

Результаты физико-механических испытаний образцов в зависимости от суток твердения

Метка образца	Ширина [mm]	Толщина [mm]	Площадь [mm ²]	Максимум Нагрузки [kN]	Напряжение при сжатии [MPa]	Деформация при сжатии [%]
3 сутки твердения						
ПЦ + ПАК+В	20,52	21,89	449,18	0,83	1,84	3,01
ПЦ + ПАА+В	20,48	21,42	438,68	1,91	4,36	6,71
ПЦ + ПАА+ПАК	21,06	20,51	452,45	3,39	7,49	2,24
ПЦ+В	20,04	20,34	444,73	7,84	17,62	4,48
7 сутки твердения						
ПЦ + ПАК+В	20,74	20,35	442,76	0,92	2,00	1,98
ПЦ + ПАА+В	21,24	20,54	436,27	0,46	1,06	0,72
ПЦ + ПАА+ПАК	20,51	20,03	423,44	1,2	2,67	4,14
ПЦ+В	20,52	20,07	426,20	15,15	35,54	4,24
28 суток твердения						
ПЦ + ПАК+В	21,24	20,54	436,27	0,32	0,73	66,60
ПЦ + ПАА+В	20,44	20,48	435,00	0,49	1,33	6,32
ПЦ + ПАА+ПАК	21,24	20,54	436,27	0,46	1,56	0,72
ПЦ+В	20,04	20,34	444,73	7,84	38,42	4,48

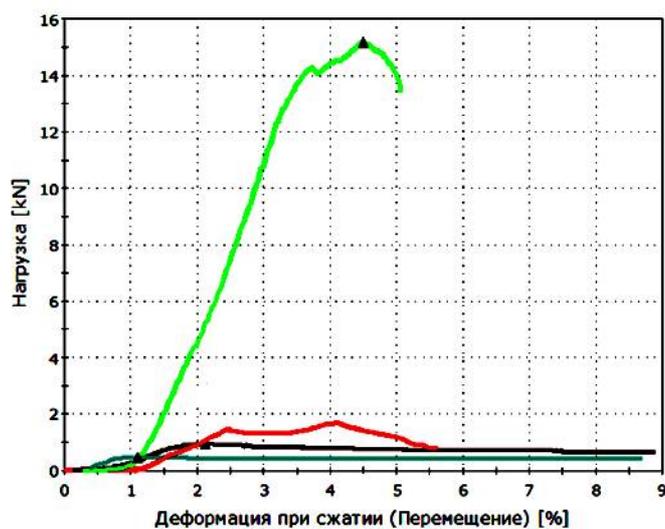


Рис. 2. Зависимость деформации образцов от нагрузки

Обсуждение результатов. При смешивании ПЦ с добавкой в количестве 0,01 массы добавки от массы ПЦ, используя рассчитанное в/ц, необходимая консистенция не достигалась, смесь быстро впитывала воду и формировалась в крупные гранулы. Добавили воды по необходимости, определяя степень консистенции по внешним характеристикам. В результате было добавлено 6 мл воды, что повысило в/ц до 0,65 (т.е. в 2 раза больше от начального).

При смешивании ПЦ с добавкой в количестве 0,05 % по массе добавки от массы ПЦ, в/ц увеличивалось до 1, а в соотношении 0,1 – до 1,5.

Физико-механические характеристики материала указывают на то, что предел прочности композита составляет 4 – 5 МПа, плотность 900-1900 кг/м³, максимум нагрузки 0,8 – 4 кН. С увеличением концентрации исследуемого материала значительно понижается максимум нагрузки. Результаты сравнительного анализа зависимости прочности систем от суток показаны в рис. 3 и табл. 3.

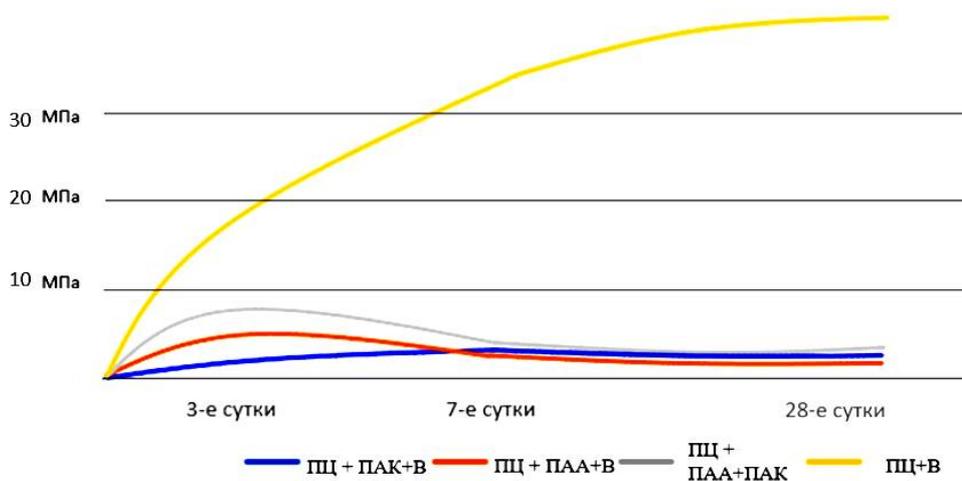


Рис. 3. Кинетика твердения образцов

После контакта с водой профиль или герметизирующее средство набухают, сильно увеличиваясь в объеме и увеличивая путь для поступления воды, это действует как барьер для всякого возможного дальнейшего проникновения воды. Здесь могут быть, например, следующие применения: соединительные герметизирующие профили для строительных соединений, герметизация от

проникновения в пространство между стеной и стеной, стеной и полом, полом и полом, которое соединяет новое строительство с уже имеющимся, герметизация предварительно отлитых бетонных дренажных труб и сборных бетонных колец колодцев, герметизация от проникновения входов труб, узлов коммунального обслуживания и т.д.

Таблица 3

Результаты испытания предела прочности при сжатии исследуемых систем

Системы	Сутки твердения	Предел прочности (МПа)
ПЦ + ПАК+В	3	1,84
	7	2
	28	0,73
ПЦ + ПАА+В	3	4,36
	7	1,06
	28	1,33
ПЦ + ПАА+ПАК	3	7,49
	7	2,67
	28	1,56
ПЦ+В	3	17,62
	7	35,54
	28	38,42

Все гели, вступая в химические реакции, образуют желатиноподобные продукты. Вследствие крупноячеистого химического сшивания и наличия водоактивных боковых цепей продукт реакции сохраняет мягко-упругую гидроструктуру (отсюда второе название – гидроструктурированные смолы). В качестве промежуточных элементов полимерной цепи действует поглощаемая вода. Новейшие гидрогели имеют следующие свойства:

- реакционная способность - материал представляет собой двухкомпонентную композицию, которая схватывается в течение небольшого промежутка времени, поддающегося регулированию, поэтому реакция отверждения в основном не зависит от внешних условий;

- упругость - продукт реакции представляет собой мягкоупругое твердое тело, деформирующееся в большом диапазоне; дефекты сшивания компенсируются набуханием;

- адгезия - гидрогели имеют хорошее сцепление почти со всеми поверхностями; влажность и загрязнения, не образующие пленки, как правило, не создают проблем;

- поведение при контакте с водой - быстро сшивающийся продукт реакции не реагирует на воду. Некоторые гидрогели, обладающие определенной реакционной способностью, могут отверждаться под водой, при этом не происходит их разбавления или образования пены, достигается водонепроницаемость, присущая бетону;

- изотропное расширение (увеличение объема) - после отверждения гидрогель заполняет объем, в который его вводили.

При последующем поступлении воды гидрофильный продукт набухает до насыщения. Образующая боковые цепи свободная вода делает процесс набухания обратимым. Если этому процессу воспрепятствовать, развивается небольшое давление прижатия, которое способствует заполнению материалом трещин, швов, полостей, уплотняя их;

- долговечность – гидрогели в течение длительного времени устойчивы к воздействию обычных строительных материалов и многих типичных для грунтов химических веществ;

- совместимость с окружающей средой - допустим контакт компонентов гидрогелей и продуктов отверждения с грунтовыми водами и питьевой водой.

Гидрофильный, изотропно увеличивающийся в объеме герметизирующий продукт используется для создания инъекционных завес в строительных грунтах. В противоположность инертным инъекционным материалам гидроструктурированные смолы в состоянии следовать за изменениями размеров объекта. Благодаря этому обеспечивается оптимальное уплотнение подверженных вибрациям грунтов.

Заключение. В работе представлен анализ отечественных и зарубежных исследований, посвященных проблемам применения добавок-гидрогелей при модификации цементных растворов. Осуществлен краткий обзор наиболее применяемых гидрогелей в технологии цементных бетонов. Произведена систематизация полученной информации, на основании которой проведены лабораторные исследования влияния синтезированных гидрогелей в химической лаборатории кафедры коллоидной химии и высокомолекулярных соединений ВГУ на процесс твердения цементного камня. Установлено, что прочность цементного камня с применением данных гидрогелей уменьшается. Но, как показывают литературные данные, необходимы испытания полученных материалов при укреплении глинистых грунтов и придания им гидрофобных свойств. Такое применение гидрогелей позволит создать эффективный и недорогой способ модификации глинистых грунтов на сложных гидрогеологических участках строительных объектов.

Список литературы

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура и свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
2. Сулейменов И.Э., Бектуров Е.А. Полимерные гидрогели. Алма-ата: ЫЛЫМ, 1998. 240 с.
3. Хохлов А.Р. Самоорганизация в ион-содержащих полимерах // Успехи физ. наук. М., 1997. Т.167. №2. С. 113-128.
4. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. Сильнонабухающие полимерные гели: некоторые проблемы и перспективы // Жур. прикл. химии. Санкт-Петербург, 1997. Т.71. Вып.4. С.715-731.
5. Самоорганизация органических и неорганических полимеров в воде/ Сулейменов И.Э., Козлов В.А., Бимендина Л.А., Бектуров Е.А. Алматы: ЫЛЫМ, 1999. 229 с.

6. Engui Liu Transformation of industrial solid wastes into carbon-infused infrastructure materials / Engui Liu, Ghanim Kashwani, Liang Li // Journal of Cleaner Production. 2020. P. 41.
7. Binders from gypsum-containing waste and products based on them / Al-fimova N. I. [etc.] // Materials Science and Engineering. 2020. V. 945. P. 10.
8. Development of Ash-Based and Slag-Based Pressed Development of Ash-Based and Slag-Based Pressed Geopolymer / Ong H.C. [etc.] // Lecture Notes in Civil Engineering Volume. 2021. V. 129. P. 51-72.
9. Construction material from construction and demolition debris and lime production wastes / Mymrin V. A [etc.] // Construction and Building Materials. 2015. V. 79. P. 207-213.
10. SormunenPetri Recycled construction and demolition waste as a possible source of materials for composite manufacturing / SormunenPetri, Kärki Timo // Journal of Building Engineering. 2019. P. 10.
11. SormunenPetri Recycled construction and demolition waste as a possible source of materials for composite manufacturing / SormunenPetri, Kärki Timo // Journal of Building Engineering. 2019. P. 10.
12. Enhancing performances of clay masonry materials based on nanosize mine waste / LesovikValery [etc.] // Construction and Building Materials. 2020. P. 26.
13. Камалова З.А., Рахимов Р.З., Ермилова Е.Ю., и др. Суперпластификаторы в технологии изготовления композиционного бетона // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 8. С. 148-152.
14. Юхневский П.И. О механизме пластификации цементных композиций добавками // Строительная наука и техника. 2010. № 1-2 (28-29). С. 64-69.
15. [Электронный ресурс] http://www.know-house.ru/infotek/inf_pdf/19_basf_39.pdf (дата обращения 25.10.2021 г.).
16. [Электронный ресурс] [https://rus.sika.com/content/dam/dms/ru01/c/Каталог%20технический%20\(3-е%20издание\).pdf](https://rus.sika.com/content/dam/dms/ru01/c/Каталог%20технический%20(3-е%20издание).pdf) (дата обращения 25.10.2021 г.).

17. [Электронный ресурс] <https://www.mc-bauchemie.ru/assets/downloads/products/ru-RU/katalogi/Tovarniy%20beton.pdf> (дата обращения 25.10.2021 г.).

18. Тарасов В.Н., Лебедев В.С. Отечественные поликарбоксилатные суперпластификаторы производства ООО «НПП Макромер» для бетона, гипса и строительных смесей // Технологии бетонов. 2015. № 1-2. С. 16-18.

19. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.

20. Артамонова О.В., Шведова М.А. Нанодобавки как эффективные модификаторы структуры и свойств цементных систем твердения // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2020. № 9 (741). С. 124-136.

References

1. Irzhak V.I., Rosenberg B.A., Enikolopyan N.S. Mesh polymers: synthesis, structure and properties. Moscow: Nauka, 1979. 248 p.

2. Suleimenov I.E., Bekturov E.A. Polymer hydrogels. Alma-Ata: YLYM, 1998. 240 p.

3. Khokhlov A.R. Self-organization in ion-containing polymers // Uspekhi fiz. M., 1997. Vol.167. No. 2. pp. 113-128.

4. Budtova T.V., Suleimenov I.E., Frenkel S.Ya. Strong-swelling polymer gels: some problems and prospects // Journal. prikl. chemistry. St. Petersburg, 1997. Vol.71. Issue 4. pp.715-731.

5. Self-organization of organic and inorganic polymers in water/ Suleimenov I.E., Kozlov V.A., Bimendina L.A., Bekturov E.A. Almaty: YLYM, 1999. 229 p.

6. Engui Liu Transformation of industrial solid wastes into carbon-infused infrastructure materials / Engui Liu, Ghanim Kashwani, Liang Li // Journal of Cleaner Production. 2020. P. 41.

7. Binders from gypsum-containing waste and products based on them / Al-fimova N. I. [etc.] //Materials Science and Engineering. 2020. V. 945. P. 10.
8. Development of Ash-Based and Slag-Based Pressed Development of Ash-Based and Slag-Based Pressed Geopolymer / Ong H.C. [etc.] // Lecture Notes in Civil Engineering Volume. 2021. V. 129. P. 51-72.
9. Construction material from construction and demolition debris and lime production wastes / Mymrin V. A [etc.] // Construction and Building Materials. 2015. V. 79. P. 207-213.
10. SormunenPetri Recycled construction and demolition waste as a possible source of materials for composite manufacturing / SormunenPetri, Kärki Timo //Journal of Building Engineering. 2019. P. 10.
11. SormunenPetri Recycled construction and demolition waste as a possible source of materials for composite manufacturing / SormunenPetri, Kärki Timo //Journal of Building Engineering. 2019. P. 10.
12. Enhancing performances of clay masonry materials based on nanosize mine waste / LesovikValery [etc.] //Construction and Building Materials. 2020. P. 26.
13. Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z., Ermilova E.Yu., et al. Superplastics-fixators in the technology of composite concrete production // Bulletin of the Kazan Technological University. 2013. Vol. 16. No. 8. pp. 148-152.
14. Yukhnevsky P.I. On the mechanism of plasticization of cement compositions with additives // Construction Science and Technology. 2010. No. 1-2 (28-29). pp. 64-69.
15. [Electronic resource] http://www.know-house.ru/infotek/inf_pdf/19_basf_39.pdf (accessed 10/25/2021).
16. [Electronic resource] [https://rus.sika.com/content/dam/dms/ru01/c/Catalog%20technical%20\(3rd%20edition\).pdf](https://rus.sika.com/content/dam/dms/ru01/c/Catalog%20technical%20(3rd%20edition).pdf) (accessed 10/25/2021).
17. [Electronic resource] <https://www.mc-bauchemie.ru/assets/downloads/products/ru-RU/katalogi/Tovarniy%20beton.pdf> (accessed 10/25/2021).

18. Tarasov V.N., Lebedev V.S. Domestic polycarboxylate superplasticizers manufactured by NPP Makromer LLC for concrete, gypsum and building mixes // Technologies of concrete. 2015. No. 1-2. pp. 16-18.

19. Artamonova O.V. Synthesis of nanomodifying additives for the technology of building composites: monograph. Voronezh: Voronezh-GASU, 2016. 100 p.

20. Artamonova O.V., Shvedova M.A. Nanoadditives as effective modifiers of the structure and properties of cement hardening systems // News of higher educational institutions. Construction. 2020. No. 9 (741). pp. 124-136.

Долгих Алина Сергеевна – студент группы СУЗ-212 строительного факультета Воронежского государственного технического университета

Ерохина Олеся Владимировна – студент группы СУЗ-212 строительного факультета Воронежского государственного технического университета

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

УДК 620.187:666.9

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ
НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ ТВЕРДЕНИЯ
МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

М.А. Шведова, О.В. Артамонова, А.Ю. Ракитянская*

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

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

В работе рассмотрены теоретические основы и особенности исследования структуры материалов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). С помощью данного метода исследована структура цементного камня, модифицированного углеродными нанотрубками и комплексной наноразмерной добавкой на основе частиц SiO₂. Установлены особенности микроструктуры наномодифицированного цементного камня в зависимости от морфологии используемых добавок, а также предложены механизмы влияния каждой из добавок на структурообразование цементного камня.

Ключевые слова: цементные системы твердения, наномодифицирование, микроструктура, сканирующая электронная микроскопия, нанодобавки

**INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE OF NANOMODIFIED
CEMENT HARDENING SYSTEMS BY SCANNING ELECTRON
MICROSCOPY**

M.A. Shvedova, O.V. Artamonova, A.Yu. Rakityanskaya*

Voronezh State Technical University,

**Corresponding author: Mariia A. Shvedova, e-mail: marishwedova@mail.ru*

The paper considers the theoretical foundations and features of the study of the structure of materials by scanning electron microscopy (SEM). Using this method, the structure of cement stone modified with carbon nanotubes and a complex nanoscale additive based on SiO₂ particles was studied. The features of the microstructure of the nanomodified cement stone are determined depending on the morphology of the additives used, and the mechanisms of influence of each of the additives on the structure formation of cement stone are determined.

Keywords: *cement hardening systems, nanomodification, microstructure, scanning electron microscopy, nanoadditives*

Введение. Свойства различных материалов, в частности цементных систем твердения, определяются их микроструктурой, на формирование которой оказывают влияние такие факторы как химический состав, дисперсность, морфология и дозировка исходных компонентов (вяжущего, добавок), а также технологические условия и режимы при подготовке и создании системы (перемешивание, формование и т.п.) [1-5].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) является современным физико-химическим методом исследования микроструктуры материалов, который позволяет оценить размер, форму, состав и распределение зерен (фаз) в объеме образца, а также получить изображение в широком диапазоне увеличений [2]. Для проведения таких исследований используют сканирующие электронные микроскопы, в которых происходит формирование пучка электронов (зонда), взаимодействующих с образцом и приводящих к образованию на его поверхности зоны возбуждения, которая имеет форму «груши» (рис. 1). Глубина зоны взаимодействия составляет несколько микрон и зависит как от ускоряющего напряжения, так и от плотности материала [6].



Рис. 1. Типы эмиссий, возникающих при взаимодействии электронного зонда с поверхностью образца [5]

В результате сканирования поверхности образца электронным зондом возникают различные виды эмиссии, например, отраженных первичных электронов, вторичных электронов, фотоэлектронов малых энергий, Оже-электронов, а также излучений – рентгеновского и катодолюминисцентного. Для получения изображения поверхности образца чаще всего используются отраженные (обратно рассеянные) и вторичные электроны.

Вторичная электронная эмиссия – это испускание электронов поверхностью твёрдого тела. Изменение уровня сигнала от эмиссии вторичных электронов связано как с изменениями в топографии поверхности образца, так и с вариациями состава материала образца, что делает их регистрацию чрезвычайно мощным способом наблюдения поверхности. Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец в виде вторичных электронов. Это электроны внешней оболочки атомов, освобожденные в результате неупругого взаимодействия с электронами падающего пучка. Они характеризуются малой энергией до 50 эВ, с максимумом интен-

сивности около 10 эВ, и поэтому выходят из очень близких к поверхности участков образца. Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 5 - 50 нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется, прежде всего, диаметром первичного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную в сравнении с другими сигналами разрешающую способность. Поэтому они являются в СЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта [3, 6].

Обратно рассеянные электроны в отличие от вторичных не образуются в образце, а представляют собой электроны первичного пучка, рассеянные на большие ($> 90^\circ$) углы в результате однократного упругого отражения или в результате многократного отражения на малые углы. В конечном итоге первичные электроны, испытав ряд взаимодействий с атомами образца и теряя при этом энергию, изменяют траекторию своего движения и покидают поверхность образца. Их энергия равномерно распределяется в широком диапазоне от значения первичной энергии пучка и практически до нуля, в зависимости от количества и типа столкновений. Доля обратно рассеянных электронов, покидающих образец, определяется коэффициентом обратного рассеяния, который, в свою очередь, является функцией атомных номеров элементов, входящих в состав образца. Для элементов с большим атомным номером существует более высокая вероятность того, что электрон будет отражен на большой угол при однократном взаимодействии, при этом его энергия остается близкой к начальной энергии. Образцы, содержащие элементы с малыми атомными номерами, преимущественно генерируют отраженные электроны, претерпевшие многократные взаимодействия и имеющие большие энергетические потери. Эффективность отражения возрастает с атомным номером, создавая основу для дифференциации между разными фазами. Сигнал отраженных электронов чувствителен также к локальной топографии, кристаллографии, а также к структуре магнитного поля материала [5, 6].

Подробное изучение микроструктуры цементного камня с помощью метода СЭМ проведено в работах В.И. Горшкова, Й. Штарка, Shondeep L. Sarkar и других [7-9]. В данных исследованиях рассматриваются процессы гидратации минералов цементного клинкера, а также условия формирования и морфологические особенности образующихся при этом основных гидратных фаз. Указанные работы содержат микрофотографии формирующейся микроструктуры цементного камня при различном времени гидратации – от нескольких минут после затворения клинкера водой до достижения исследуемыми системами проектного возраста (28 суток).

Цель данной работы состояла в исследовании методом СЭМ микроструктуры цементного камня, модифицированного нанодобавками различной морфологии.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований получали цементные системы твердения, исходными компонентами которых являлись ЦЕМ I 42,5 ((Ц), ГОСТ 31108-2016 «Цементы общестроительные. Технические условия»), техническую воду (В), ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия». В качестве наномодификаторов использовали углеродные нанотрубки (УНТ, $l = 700-3000$ нм, $d = 5-35$ нм), полученные методом осаждения из газовой фазы [10], а также комплексной наноразмерной добавкой на основе частиц SiO_2 (КНД, $d = 5-10$ нм), полученной золь-гель синтезом в присутствии суперпластификатора (СП) марки Sika[®]ViscoCreate[®]T100. Методика синтеза КНД подробно изложена в работе [11].

Модифицирование цементных систем проводили соответствующими добавками УНТ (система Ц-В-УНТ, $В/Ц = 0,27$) и КНД (система Ц-В-СП-КНД, $В/Ц = 0,27$, $\omega_{СП} = 0,2$ % от массы цемента) при дозировке наноразмерных частиц 0,01 % от массы цемента. Такая дозировка была выбрана на основании предварительно проведенных исследований [11, 12], в которых было установ-

лено, что именно она является оптимальной. В качестве эталонной была выбрана система без добавок (Ц-В).

Изучение микроструктуры образцов цементного камня осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom XL. Для проведения исследований использовали скол образца цементного камня (продолжительность твердения 28 суток), который закрепляли на предметном столике и помещали в сканирующий электронный микроскоп. Далее задавали условия съемки (режим обратно рассеянных электронов (BSE), ускоряющее напряжение 10 кВ, давление 0,10 Па) и производили измерения.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных исследований были получены микрофотографии исследуемых систем (рис. 2) на различных масштабных уровнях. Согласно данным СЭМ на *микромасштабном уровне* структуры эталонной и наномодифицированных цементных систем схожи (рис. 2, а-в) и имеют достаточно плотную структуру с небольшим размером зерна. Кроме того, для всех образцов характерно отсутствие видимых пор.

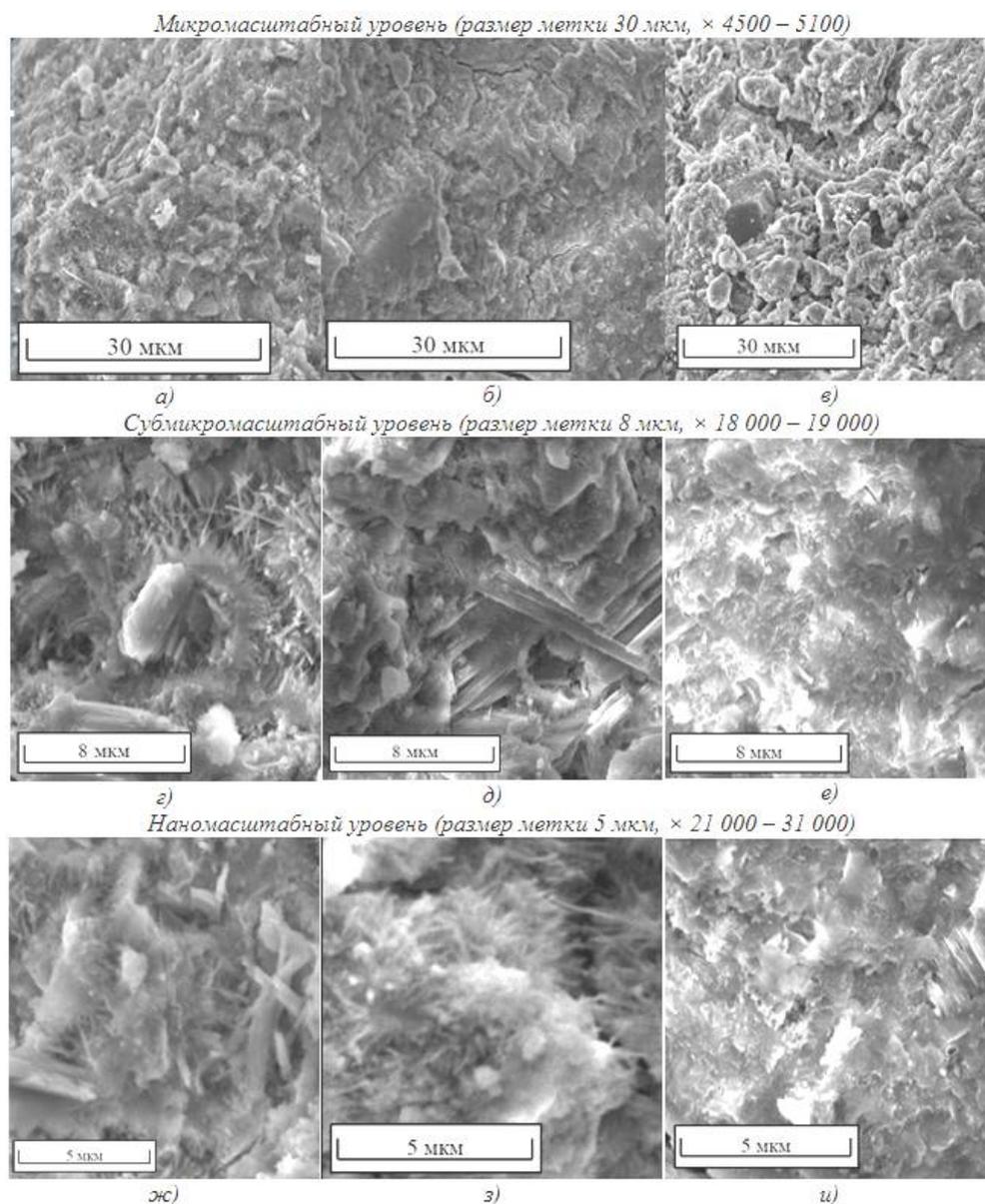


Рис. 2. Фрагменты структуры исследуемых цементных систем (данные СЭМ, продолжительность твердения 28 суток). Обозначено: а, г, ж – система Ц – В; б, д, з – система Ц – В – УНТ; в, е, и – система Ц – В – СП – КНД

На субмикромасштабном уровне (рис. 2, г-е) для всех исследуемых цементных систем наблюдаются отличия в формирующейся структуре. Для эталонной системы Ц-В (рис. 2, г) характерно формирование неоднородной аморфно-кристаллической структуры с кристаллитами различного размера и морфологии.

В системе Ц-В-УНТ (рис. 2, д) также формируется аморфно-кристаллическая структура, но ее можно охарактеризовать как более однородную за счет формирования протяженных кристаллитов приблизительно одного

и того же размера. Причем, формирование гидратных фаз именно тубулярной морфологии вероятно обусловлено присутствием в системе добавки УНТ.

Из всех исследуемых систем, система Ц-В-СП-КНД (рис. 2, е) на данном масштабном уровне обладает наиболее однородной структурой, сформированной рыхлыми гелевидными агрегатами. Общий вид такой структуры можно охарактеризовать как аморфно-кристаллический.

Структуры наномасштабного уровня для всех исследуемых систем можно охарактеризовать как нестабильные и неупорядоченные. При этом, в системах Ц – В и Ц – В – УНТ (рис. 2, ж, з) образующаяся структура является аморфно-кристаллической, поскольку она вероятно представлена преимущественно тоберморитовым гелем, что подтверждается ранее проведенными дифрактометрическими исследованиями [13]. При этом наблюдаются новообразования различной морфологии – высокоосновные гидросиликаты кальция (тонкие длинные волокна, короткие иглы, а также пучки волокон и игл), эттрингит (удлиненные пластинчато-призматические кристаллиты), а также гидроалюминаты и гидросиликаты кальция (тонкие гексагональные пластинки небольших размеров). Можно отметить, что перечисленные гидратные новообразования образуют большое количество контактов срастания и прорастания между собой. Стоит отметить, что структура в системе Ц-В-УНТ является более однородной, поскольку сформирована кристаллитами сходного размера.

Структуру системы Ц-В-СП-КНД (рис. 2, и) можно охарактеризовать как аморфно-кристаллическую, сформированную гелевидными агрегатами неправильной формы, характерными для низкоосновных гидросиликатов кальция и тоберморитоподобного геля, что подтверждается ранее полученными рентгенодифрактометрическими данными [12]. При этом данная система обладает плотной однородной структурой с небольшим количеством пор.

Анализируя полученные экспериментальные результаты, можно предположить, что формирование более плотной упорядоченной структуры в системах с наноразмерными добавками обусловлено определенными механизмами их

действия. Для УНТ такой механизм может заключаться в возможности зонирования структуры твердения наноразмерными частицами (микрообъемы структуры твердения будут оказываться в поле энергетического, термодинамического влияния отдельных наноразмерных частиц, что может сопровождаться формированием организованной структуры как системы кристаллитов из гидратных фаз) [12, 13].

Влияние КНД может быть результатом следующих взаимосвязанных механизмов [14]: механизма, связанного с каталитической ролью наноразмерных частиц как центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергетического порога этого процесса и его ускорения; механизма, связанного с возможностью непосредственного химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений (такая возможность определяется как химико-минералогическим составом наноразмерных частиц, так и повышенными значениями удельной площади их поверхности и удельной поверхностной энергией).

Заключение. В работе представлены некоторые теоретические положения метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Методом СЭМ исследованы особенности структурообразования цементного камня, модифицированного нанодобавками различной морфологии в возрасте 28 суток. Установлено, что различия в структуре эталонной и модифицированных цементных систем можно наблюдать начиная с субмикромасштабного уровня. Показано, что в наномодифицированных системах по сравнению с эталонной формируется более плотная однородная аморфно-кристаллическая структура, которая в системе с УНТ представлена гидратными новообразованиями различного состава и морфологии, а в системе с КНД – преимущественно тоберморитоподобным гелем.

Экспериментальные исследования проводились с использованием специализированного оборудования Центра коллективного пользования им. профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университе-

та, который частично поддерживается Министерством науки и образования Российской Федерации, проект No. 075–15–2021–662.

Список литературы

1. Artamonova O., Chernyshov E., Slavcheva G. Factors and mechanisms of nanomodification cement systems in the technological life cycle // Magazine of Civil Engineering. 2022. No. 1 (109). P. 10906.
2. Зеер Г.М., Фоменко О.Ю., Ледяева О.Н. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2009. Т. 2. № 4. С. 287-293.
3. Diamond S. Special issue on scanning electron microscopy of cements and concretes // Cement and Concrete Composites. 2004. V. 28 (8). P. 917-918.
4. Scrivener K.L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification // Cement and Concrete Composites. 2004. V. 26 (8). P. 935-945.
5. Кришталл М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный микроанализ в примерах практического применения. М.: Техносфера, 2009. 208 с.
6. Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е. Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный анализ неорганических материалов: учебное пособие. М.: МГУ имени М.В.Ломоносова, 2017. 59 с.
7. Горшков В.С., Тимашов В.В. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учеб. пособие для хим.-технол. вузов и факультетов. Москва: Высшая школа, 1963. 287 с.
8. Штарк Й., Вихт Б. Цемент и известь. Киев, 2008. 469 с.
9. Shondeep L. Sarkar, Xu Aimin, Dipayan Jana. Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes. In the book «Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology», New York: William Andrew Publishing, 2001. P. 231-274.

10. [Электронный ресурс] Nanosyl / <http://www.nanosyl.com> (дата обращения 4.04.2022 г.).
11. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.
12. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Чернышов Е.М. Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. №10. С. 1105-1110.
13. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Шведова М.А. Эффективность применения добавок нанотубулярной морфологии для модифицирования цементных систем // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 110-116.
14. Коротких Д.Н., Артамонова О.В., Чернышов Е.М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных // Нанотехнологии в строительстве. 2009. №2. С. 42-49.

References

1. Artamonova O., Chernyshov E., Slavcheva G. Factors and mechanisms of nanomodification cement systems in the technological life cycle // Magazine of Civil Engineering. 2022. No. 1 (109). P. 10906.
2. Zeer G.M., Fomenko O.YU., Ledyayeva O.N. [Application of scanning electron microscopy to solve real problems of materials science]. Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Himiya [Bulletin of the Siberian Federal University. Series: Chemistry]. 2009. V. 2. No. 4. P. 287-293. (in Russian).
3. Diamond S. Special issue on scanning electron microscopy of cements and concretes // Cement and Concrete Composites. 2004. V. 28 (8). P. 917-918.
4. Scrivener K. L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification // Cement and Concrete Composites. 2004. V. 26 (8). P. 935-945.

5. Krishtall M.M. Skaniruyushchaya elektronnaya mikroskopiya i rentgeno-spektral'nyj mikro analiz v primerah prakticheskogo primeneniya [Scanning electron microscopy and X-ray spectral microanalysis in practical application examples]. Moscow, Tekhnosfera, 2009. 208 p. (in Russian).

6. Kalmykov K.B., Dmitrieva N.E. Skaniruyushchaya elektronnaya mikroskopiya i rentgeno-spektral'nyj analizne organicheskikh materialov [Scanning electron microscopy and X-ray spectral analysis of inorganic materials]. Moscow, Moscow State University named after M.V.Lomonosov, 2017. 59 p. (in Russian).

7. Gorshkov V.S., Timashov V.V. Metody fiziko-himicheskogo analiza vyazhushchih veshchestv [Methods of physico-chemical analysis of binders]: ucheb. posobie dlya him.-tehnol. vuzovifakul'tetov. Moskva: Vysshayashkola, 1963. 287 p. (in Russian).

8. Shtark J., Viht B. Cement i izvest' [Cement and lime]. Kiev, 2008. 469 p. (in Russian).

9. Shondeep L. Sarkar, Xu Aimin, Dipayan Jana. Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes. In the book «Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology», New York: William Andrew Publishing, 2001. P. 231-274.

10. [Electronic resource]. Available at: <http://www.nanocyl.com> (accessed 4 April 2022).

11. Artamonova O.V. Sintez nanomodificiruyushchih dobavok dlya tekhnologii stroitel'nyh kompozitov [Synthesis of nanomodifying additives for building composites technology]. Voronezh, Voronezhskij GASU, 2016. 100 p. (in Russian)

12. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems // Inorganic Materials. 2017. T. 53. № 10. С. 1080-1085.

13. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Shvedova M.A. Effectiveness of nanotubular additives in the modification of cement systems // Inorganic Materials. 2020. T. 56. № 1. С. 105-110.

14. Korotkih D.N., Artamonova O.V., Chernyshov E.M. [About the requirements for nanomodifying additives for high-strength cement]. Nanotekhnologii v stroitel'stve [Nanotechnologies in construction]. 2009. No. 2. P. 42-49. (in Russian).

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

Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Ракитянская Анастасия Юрьевна – студентка группы БСМ-193 строительного факультета Воронежского государственного технического университета

УДК 691

ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННЫЕ ГИПСОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ

*Ю. Свейти¹, Т.Б. Новиченкова¹, К.С. Петропавловский¹,
А.Ф. Бурьянов², В.Б. Петропавловская^{*1}*

¹*Тверской государственный технический университет,
Российская Федерация, 170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, 22*

²*Московский государственный строительный университет,
Российская Федерация, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26*

**Адрес для переписки: Петропавловская Виктория Борисовна,
e-mail: victoria_petrop@mail.ru*

Цель данного исследования - определение связи структуры и свойств гипсовой композиции, модифицированной синтетическим высокоосновным гидросульфоалюминатом кальция. Для получения модифицированной упрочненной композиции было предложено использовать в качестве армирующего компонента гидросульфоалюминат кальция. Показано, что присутствие микроскопических игольчатых и нитевидных кристаллов эттрингита в твердеющей системе дигидрата способствует формированию армированной упрочненной структуры камня. Микроармирование структуры синтезируемого камня при оптимальном содержании компонентов обеспечивает формирование гипсовой структуры с измененной морфологией кристаллов дигидрата сульфата кальция. Полученные данные подтверждают эффективность использования тонкоигольчатых и тонковолокнистых кристаллов гидросульфоалюмината для синтеза микроармированной структуры композиции на основе полуводного гипса. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30004).

Ключевые слова: *β -полугидрат, гидросульфоалюминат кальция, микродисперсное армирование, морфология кристаллов, структура, прочность, плотность*

DISPERSIVE-REINFORCED GYPSUM COMPOSITIONS

*Y. Sweity¹, T.B. Novichenkova¹, K.S. Petropavlovskii¹,
A.F. Buryanov², V.B. Petropavlovskaya^{*1}*

¹Tver State Technical University,

Russian Federation, 170026, Tver, Af. Nikitin 22

²Moscow State University of Civil Engineering (MGSU),

Russian Federation, 129337, Moscow, Yaroslavskoe shosse, 26

**Corresponding author: Victoria B. Petropavlovskaya,*

e-mail: victoria_petrop@mail.ru

The purpose of this study was to determine the relationship between the structure and properties of a gypsum composition modified with synthetic highly basic calcium hydrosulfoaluminate. To obtain a modified hardened composition, it was proposed to use calcium hydrosulfoaluminate as a reinforcing component. It is shown that the presence of microscopic acicular and filamentous crystals of ettringite in the hardening dihydrate system contributes to the formation of a reinforced hardened stone structure. Microreinforcement of the structure of the synthesized stone with the optimal content of components ensures the formation of a gypsum structure with a modified morphology of calcium sulfate dihydrate crystals. The data obtained confirm the efficiency of using fine-needle and fine-fiber hydrosulfoaluminate crystals for the synthesis of a micro-reinforced structure of a composition based on semi-aqueous gypsum. The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project no. 21-79-30004).

Keywords: *β -hemihydrate, calcium hydrosulfoaluminate, microdispersed reinforcement, crystal morphology, structure, strength, density*

Известно, что армирование структуры дисперсных систем решает задачу торможения трещинообразования [1]. Армирование на одном из масштабных структурных уровнях не решает эту задачу, поскольку образование трещин происходит на нескольких уровнях. Целенаправленное введение в дисперсную

систему разноразмерных полиморфных армирующих элементов, называемое многоуровневым дисперсным армированием [1, 2], может обеспечить принципиальное изменение условий образования трещин в структуре твердеющей системы. Идея продиктована фрактальной иерархией процесса трещинообразования и присутствием в структуре системы трещин от субмикро- до макроразмерного масштаба [1]. Многоуровневое армирование исходит из принципов конгруэнтности армирующих элементов блокируемым трещинам, соответствия объемной доли армирующих элементов «концентрации» дефектов (трещин) определенного уровня структуры – цементирующего вещества (новообразований), а также соответствия материала армирующих элементов характеристикам матричного материала [1].

При рассмотрении структуры матричного материала целесообразно проводить микро- и нанодисперсное армирование на уровне цементирующего вещества [3-7]. В качестве подобных армирующих компонентов рассматриваются различные компоненты [8-10], в том числе и кристаллы этtringита [4, 11]. Этtringит, образующийся непосредственно при твердении вяжущей матрицы [12-15], имеет тенденцию образовываться в пустотах, изначально присутствующих в твердеющей матрице, и в пространствах, оставшихся после реакции гидратации. Поскольку в системе β -полугидрата имеется достаточно много места для образования этtringита в порах между кристаллами вяжущей матрицы, образование этtringита не влечет за собой появления микротрещин [9,10,11], а лишь способствует укреплению матрицы цементирующего вещества. Так, например, путем многоуровневого армирования Нгуен и др. произвели деформационное упрочнение композиции [8-10].

Путем гидратации композиции на основе шлака и гипса синтезирована вяжущая матрица на основе гидросульфатоалюмината кальция [12]. Причем она представляет собой вяжущее побочного потока, в котором 98% исходных материалов могут быть получены из непервичных сырьевых источников [10]. Этtringит, используемый в качестве микроармирующего компонента гипсовой матрицы увеличивает химическую и физико-механическую стойкость гипсовых систем, что позволит сохранить долговечность объектов и снизить энерго- и ресурсозатраты [16, 17, 18].

Целью данного исследования являлось определение связи структуры и свойств гипсовой композиции, модифицированной синтетическим высокоосновным гидросульфоалюминатом кальция.

Материалы и методы исследований

В работе в качестве основного исходного материала использовался полугидрат сульфата кальция β -модификации гипсовых заводов: г. Пешелань, Нижегородская область; г. Самара, Самарская область; г. Воскресенск, Московская область.

Полугидрат сульфата кальция β -модификации (г. Пешелань, Нижегородская область) отвечает требованиям ГОСТ 125 «Вяжущие гипсовые. Технические условия» по срокам схватывания как быстротвердеющий (начало схватывания 5,5 мин, конец – 8,5 мин). Гранулометрический состав по ГОСТ 125 – 2018 относится по остатку на сите 0,2 мм, который составляет 4-6 %, к вяжущим среднего помола. Химический состав вяжущего Г-5 А II (г. Пешелань, Нижегородская область) приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав вяжущего Г-5 А II
(г. Пешелань, Нижегородская область); β -модификация

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F
0,8	следы	следы	–	37,52	0,10	53,78	0,05	0,007	–	–

Основные показатели гипса (г. Пешелань, Нижегородская область) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные показатели полугидрата сульфата кальция β -модификации
(г. Пешелань, Нижегородская область)

Марка вяжущего	Удельная поверхность, м ² /кг;	Объемное расширение, %;	Нерастворимые в HCl примеси, %.
Г-5 А II	300	0,13	0,17

Полугидрат сульфата кальция β -модификации (г. Самара, Самарская область) характеризуется пределом прочности при сжатии – 5 МПа, при изгибе – 2,5 МПа, по срокам схватывания отвечает требованиям ГОСТ 125 –2018 «Вяжущие гипсовые. Технические условия» как нормальнотвердеющий (начало

схватывания – не ранее 6 мин, конец схватывания – не позднее 30 мин). Остаток на сите 0,2 мм составляет 8 %.

Полугидрат сульфата кальция β-модификации (г. Воскресенск Московская область) характеризуется пределом прочности при сжатии – 5 МПа, при изгибе – 2,5 МПа, по срокам схватывания отвечает требованиям ГОСТ 125 – 2018 «Вяжущие гипсовые. Технические условия» как нормально твердеющий (начало схватывания – не ранее 6 мин, конец схватывания – не позднее 30 мин). Остаток на сите 0,2 мм составляет 4 – 6 % – вяжущее среднего помола. Плотность порошка в рыхлонасыпанном состоянии – 750 кг/м³, водопотребность вяжущего Г-5 Б I составляет 60-65 %. Фазовый состав вещества представлен на рентгенограмме (рис. 1). В исследованиях композиций на основе полуводного гипса в качестве добавки использовались кристаллы синтетического гидросульфоалюмината кальция производства ООО «Синерго» (г. Магнитогорск).

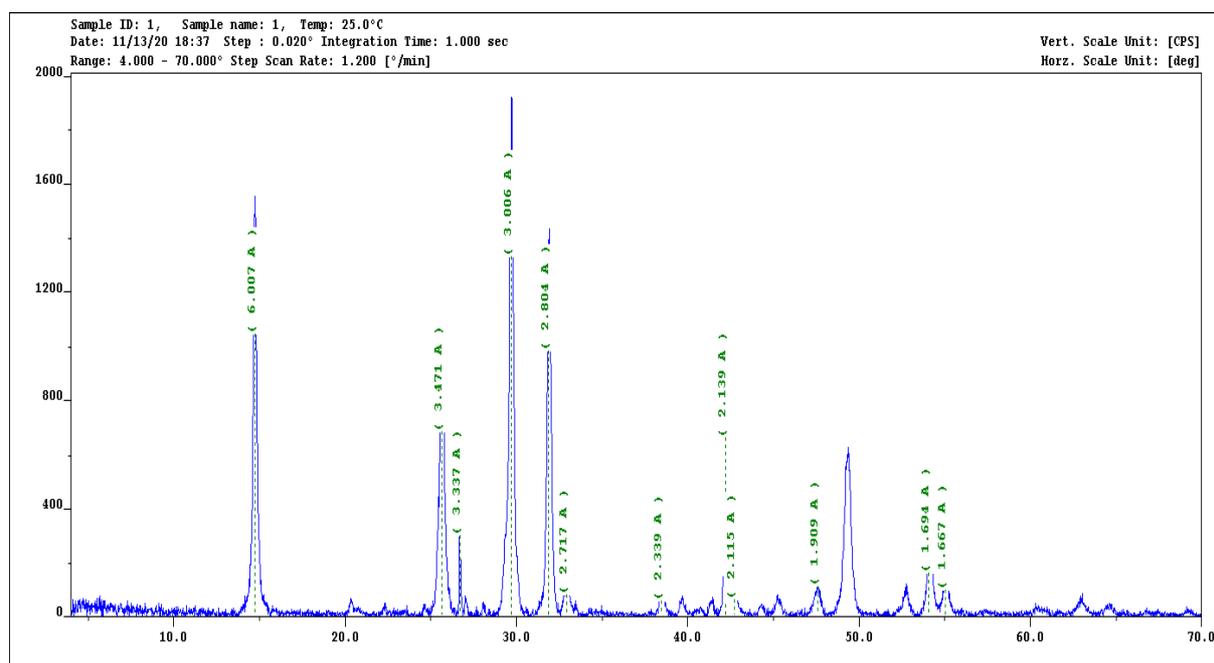


Рис. 1. Рентгенограмма полугидрата сульфата кальция β-модификации (г. Воскресенск Московская область)

Физико-технические свойства высокоосновного гидросульфалюмината приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические показатели синтетического гидросульфоалюмината кальция

Наименование характеристики	Единица измерения	Величина
Удельная поверхность	м ² /кг	2384,0
Средний диаметр частиц	мкм	1,4
Плотность	кг/м ³	1025

Дисперсный анализ гидросульфоалюмината кальция, определенный путем испытаний на приборе ПСХ-11, а также микроскопические исследования показали, что синтетический гидросульфоалюминат представлен тонкоигольчатыми и тонковолокнистыми агрегатами кристаллов микро- и нано размера (рис. 2).

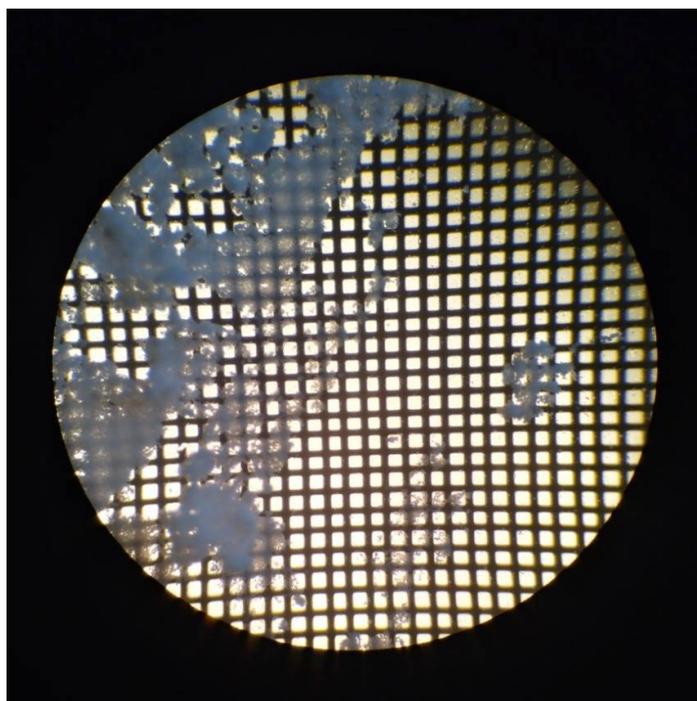


Рис. 2. Микроструктура синтезированных кристаллов высокоосновной формы гидросульфоалюмината кальция

Согласно данным РФА-спектра (рис. 3) в синтетическом гидросульфоалюминате кальция, представленном для исследования, обнаружены следующие химические элементы: кальций, железо, медь. Содержание элементов в составе вещества представлено в табл. 4.

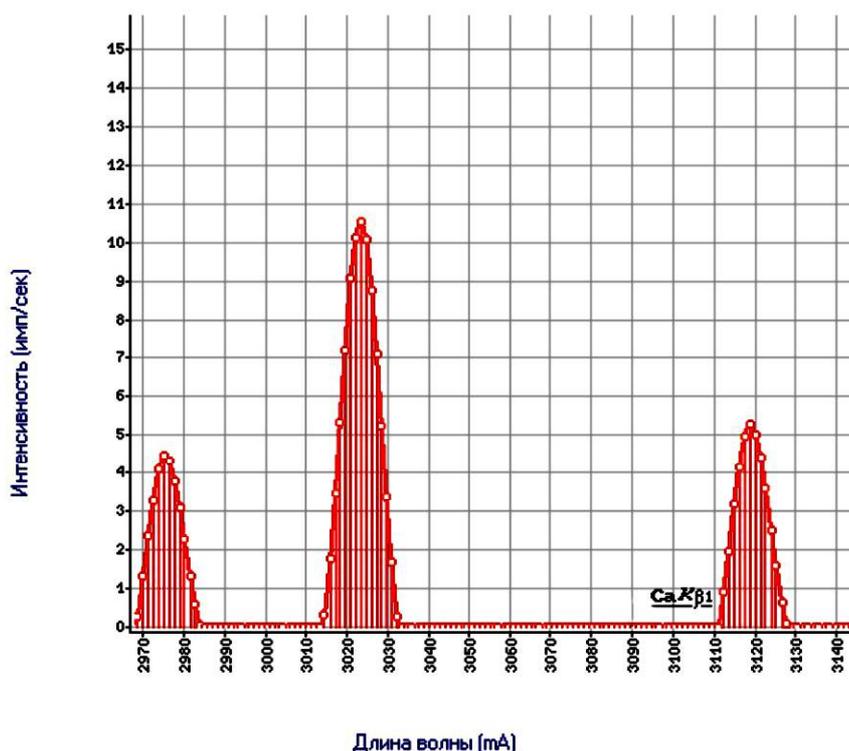


Рис. 3. РФА-спектр синтетического этtringита

Таблица 4

Содержание элементов в составе синтетического гидросульфоалюмината кальция

Наименование элемента	Количество
Кальций, масс. %	23,47
Железо, масс. %	0,63
медь, масс. %	0,08

По результатам проведенных исследований установлено, что содержание кальция в образце полностью соответствует его содержанию в этtringите (исходя из сведений о структурной формуле данного минерала).

В целях исследования добавки на структуру и свойства дисперсно-армированного гипсового вяжущего производились исследования синтезированного гидросульфоалюмината кальция и получаемого на его основе модифицированного гипсового камня. Фазовый и химический анализ, а также структурные характеристики были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа, сканирующего электронного микроскопа и изотермической калориметрии. Физико-механические показатели

гипсовой структуры определялись после 3 суток твердения в воздушно-сухих условиях (рис. 4). Водотвердое отношение в данных исследованиях было принято постоянным – 0,58.



Рис. 4. Образцы модифицированного гипсового камня, 3 сутки твердения

Средняя плотность, предел прочности при сжатии и другие физико-механические характеристики гипсовых образцов определялись по ГОСТ 23789 – 2018.

Результаты исследования и их анализ

Результаты исследований зависимости прочности и плотности модифицированного гипсового камня от содержания добавки этtringита приведены в табл. 5.

Таблица 5

Влияние добавки этtringита на физико-механические характеристики модифицированного гипсового камня

Содержание этtringита, %	10	20	30	40
Средняя плотность, кг/м ³	1234	1207	1194	1182
Предел прочности, МПа	15.87	20.25	17.75	15.5

Процентное содержание синтетического этtringита изменялось в интервале 10...40% по отношению к массе вяжущего. Формование методом литья осуществлялось для составов с водосодержанием 0,58. Образцы твердели трое суток при поддержании нормальной температуры и влажности.

В соответствии с рисунком 5 исследованиями установлено, что при введении этtringита в количестве до 20% , прочность композицииирастет. Максимальное значение прочности соответствует 20% и составляет 20,3МПа. При

дальнейшем увеличении содержания этtringита предел прочности при сжатии начинает понижаться.



Рис. 5. Зависимость предела прочности при сжатии модифицированного гипсового камня от содержания синтетического высокоосновного гидросульфата алюмината кальция, 3 суток твердения

В соответствии с рис. 6 изменение плотности имеет несколько другой характер. Установлено, что с увеличением содержания кристаллического этtringита в составе гипсовой композиции, ее плотность монотонно понижается.

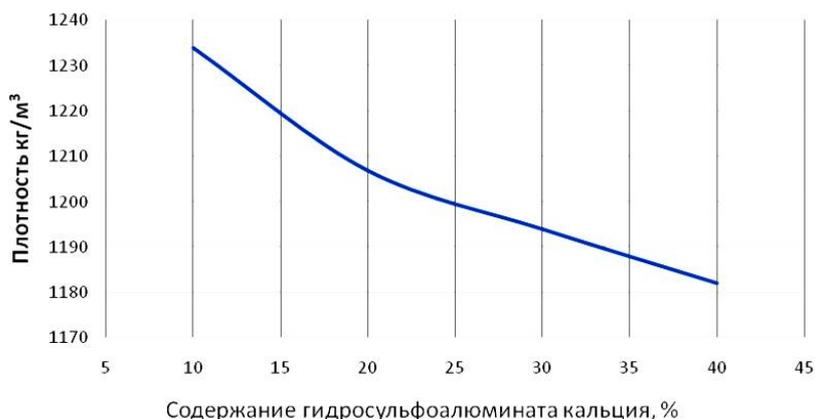


Рис. 6. Зависимость средней плотности модифицированного гипсового камня от содержания синтетического высокоосновного гидросульфата алюмината кальция, 3 суток твердения

Заключение. Таким образом, за счет управления процессом формирования структуры гипсовых композиций посредством изменения соотношений концентрации сульфатных и алюминатных фаз в твердеющей системе возможно получение дисперсно-армированной упрочненной композиции на основе полугидрата сульфата кальция. Присутствие микроскопических игольчатых и нитевидных кристаллов этtringита в твердеющей системе дигидрата способствует

ет формированию армированной упрочненной структуры камня. Концентрация гидросульфоалюмината, способствующая формированию при его оптимальном содержании в количестве 20% микроармированию гипса, обеспечивает повышение его предела прочности при сжатии на 50%, средней плотности – на 15%. На следующем этапе исследований планируется рассмотреть комплексное армирование структуры гипсовой вяжущей матрицы тонкоигольчатыми кристаллами гидросульфоалюмината кальция и микро- и нанонаноразмерными частицами алюмосиликатных микросфер, получаемых на основе топливной золы ТЭС.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30004).

Список литературы

1. Korotkikh D., Panfilov D., Polikutin A. Modeling of aerated cement concrete structure and increasing its crack resistance// Materials Science Forum. 2019. V. 945. P. 951-956.
2. Effective building mixtures based on hemihydrate plaster and highly dispersed mineral fillers/ V. Petropavlovskaya [et al.] // Journal of Physics: Conference Series this link is disabled. 2021. V. 1926(1), P. 012056.
3. Самоармированные гипсовые композиты: монография /В.Б. Петропавловская [и др.]. Москва: Де Нова, 2015. 163 с.
4. Еленова А.А., Кривобородов Ю.Р. Влияние гидродинамически активированной добавки кристаллогидрата на гидратацию и твердение цементного камня // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Том 30, № 7. С. 36-38.
5. Turchin V.V., Yudina L.V., Agaev D.V. Influence of microsilica additive on sulfate resistance of cement-sand grouting slurries. scientific-practical // Conf. M. : Scientific and Information Publishing Center «Institute for Strategic Studies». 2015. P. 36-37.

6. Мухаметрахимов Р.Х., Изотов В.С. Кинетика формирования контактов в наномодифицированных гипсовых материалах // Строительные материалы. 2014. № 1-2. С. 116-119.

7. Demir I., Baspinar Serhat M., Effect of silica fume and expanded perlite addition on the technical properties of the fly ash-lime-gypsum mixture // Construction and Building Materials. 2008. № 22(6). P.1299-1304. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2007.01.011

8. Byproduct-based ettringite binder – a synergy between ladle slag and gypsum /H. Nguyen[et al.] // Constr. Build. Mater. 2019. V. 197. P.143-151. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.165

9. Samchenko S., Makarov E., The influence of the different factors on the stability of the AFt and AFm phases // American Concrete Institute, ACI Special Publication. 2018. P 326.

10. Multi-fiber reinforced ettringite-based composites from industrial side streams /H. Nguyen [et al.]// J. Clean. Prod. 2019. V. 211 P. 1065-1077. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.11.241.

10. Lee C.Y, Lee H.K, Lee K.M. Strength and micro structural characteristics of chemically activated fly ash – cement systems // Cem. Concr. Res. 2003. V. 33. P. 425-431.

11. Petropavlovskaya V., Novichenkova T., Buryanov A. Petropavlovskii K. Gypsum composites reinforcement // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 365(3). P. 032061. DOI:10.1088/1757-899X/365/3/032061.

12. Delayed Ettringite Formation in Fly Ash Concrete under Moist Curing Conditions / Yu Zhuqing [et al.] // 5th International Conference on Durability of Concrete Structures. 2016. P.171-173. DOI: 10.5703/1288284316127.

13. Петропавловский К.С., Бурьянов А.Ф., Петропавловская В.Б. Облегченные самоармированные гипсовые композиты // Строительные материалы. 2019. № 10. С. 40-45.

14. Iacobescu R.I., Pontikes Y., Koumpouri D., Angelopoulos G.N., Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material, *Cem. Concr. Compos.* 2013. V. 44. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.08.002.

15. Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate–belite cement from industrial waste materials / A. Rungchet [et al.] // *J. Clean. Prod.* 2016. V. 115. P. 273-283. DOI:10.1016/j.jclepro.2015.12.068.

16. Effect of citric acid on properties of recycled gypsum plaster to building components / G. Camarini [et al.] // *Constr. Build. Mater.* 2016. V.124. P. 383-390. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.112.

17. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ /A.M. Cody [et al.] // *Cem. Concr. Res.* 2004. V. 34. P. 869-881. DOI:10.1016/j.cemconres.2003.10.023.

18. Ettringite-based binder from ladle slag and gypsum – the effect of citric acid on fresh and hardened state properties / H. Nguyen [et al.] // *Cem. Concr. Res.* 2019. V. 123. DOI:10.1016/j.cemconres.2019.105800.

References

1. Korotkikh D., Panfilov D., Polikutin A. Modeling of aerated cement concrete structure and increasing its crack resistance// *Materials Science Forum.* 2019. V. 945. P. 951-956.

2. Effective building mixtures based on hemihydrate plaster and highly dispersed mineral fillers/ V. Petropavlovskaya [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series* this link is disabled. 2021. V. 1926(1). P. 012056.

3. [Self-reinforced gypsum composites Самоармированные гипсовые композиции] /V.B. Petropavlovskaya [et al.]. Moskva: De Nova, 2015. 163 p. (in Russian).

4. Elenova A.A., Krivoborodov Yu.R. [The effect of hydrodynamic activated crystalhydrate additives on the hydration and hardening of cement stone]. *Uspekhi*

v himii i himicheskoy tekhnologii [Advances in chemistry and chemical technology]. 2016. V. 30, № 7. P. 36-38. (in Russian).

5. Turchin V.V., Yudina L.V., Agaev D.V. Influence of microsilica additive on sulfate resistance of cement-sand grouting slurries. scientific-practical // Conf. M. : Scientific and Information Publishing Center «Institute for Strategic Studies». 2015. P. 36-37.

6. Muhametrahimov R.H., Izotov V.S. [Kinetics of contact formation in nano-modified gypsum materials] // Stroitel'nye materialy [Building materials]. 2014. № 1-2. P. 116-119.(in Russian)

7. Demir I., Baspinar Serhat M., Effect of silica fume and expanded perlite addition on the technical properties of the fly ash-lime-gypsum mixture //Construction and Building Materials. 2008. № 22(6). P. 1299-1304. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2007.01.011

8. Byproduct-based ettringite binder – a synergy between ladle slag and gypsum /H. Nguyen[et al.]// Constr. Build. Mater. 2019. V. 197. P. 143-151. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.165

9. Samchenko S., Makarov E., The influence of the different factors on the stability of the AFt and AFm phases // American Concrete Institute, ACI Special Publication. 2018. P 326.

10. Multi-fiber reinforced ettringite-based composites from industrial side streams /H. Nguyen [et al.]// J. Clean. Prod. 2019. V. 211 P. 1065-1077. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.11.241.

10. Lee C.Y, Lee H.K, Lee K.M. Strength and micro structural characteristics of chemically activated fly ash – cement systems // Cem. Concr. Res. 2003. V. 33. P. 425-431.

11. Petropavlovskaya V., Novichenkova T., Buryanov A. Petropavlovskii K. Gypsum composites reinforcement // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 365(3). P. 032061. DOI:10.1088/1757-899X/365/3/032061.

12. Delayed Ettringite Formation in Fly Ash Concrete under Moist Curing Conditions / Yu Zhuqing [et al.] // 5th International Conference on Durability of Concrete Structures. 2016. P.171–173. DOI: 10.5703/1288284316127.

13. Petropavlovskij K.S., Bur'yanov A.F., Petropavlovskaya V.B. [Lightweight self-reinforced gypsum composites] // *Stroitel'nye materialy* [Building materials]. 2019. № 10. P. 40-45. (in Russian).

14. Iacobescu R.I., Pontikes Y., Koumpouri D., Angelopoulos G.N., Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material, *Cem. Concr. Compos.* 2013. V. 44. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.08.002.

15. Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate–belite cement from industrial waste materials / A. Rungchet [et al.] // *J. Clean. Prod.* 2016. V. 115. P. 273-283. DOI:10.1016/j.jclepro.2015.12.068.

16. Effect of citric acid on properties of recycled gypsum plaster to building components / G. Camarini [et al.] // *Constr. Build. Mater.* 2016. V.124. P. 383-390. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.07.112.

17. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ / A.M. Cody [et al.] // *Cem. Concr. Res.* 2004. V. 34. P. 869-881. DOI:10.1016/j.cemconres.2003.10.023.

18. Ettringite-based binder from ladle slag and gypsum – the effect of citric acid on fresh and hardened state properties / H. Nguyen [et al.] // *Cem. Concr. Res.* 2019. V. 123. DOI:10.1016/j.cemconres.2019.105800.

Свейти Юсри – аспирант кафедры производства строительных изделий и конструкций Тверского государственного технического университета

Новиченкова Татьяна Борисовна – канд. техн. наук, доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций Тверского государственного технического университета

Петропавловский Кирилл Сергеевич – канд. техн. наук, старший научный сотрудник института нано- и биотехнологий Тверского государственного технического университета

Бурьянов Александр Федорович – д-р техн. наук, профессор кафедры строительного материаловедения Московского государственного строительного университета

Петропавловская Виктория Борисовна – д-р техн. наук, профессор кафедры производства строительных изделий и конструкций Тверского государственного технического университета

**ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ДИНАМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ
ГЕТЕРОГЕННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ**

Я.О. Шабловский

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

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

Выявлены возможности интенсификации реакций растворения кислотоупорных материалов посредством высокочастотной динамической обработки реакционных смесей на основе растворяемого сырья. Показано, что высокочастотное динамическое воздействие на гетерогенную реакционную смесь способно осуществить «избирательно агрессивное» окисление компонентов этой смеси. В сонохимическом реакторе такая избирательность обеспечивается возможностью локализации акустической кавитации на растворяемой поверхности. Для микроволновой активации растворения кислотоупорных металлов предложено производить СВЧ-обработку пульпы в режиме электрических микропробоев. Определены оптимальные режимы ультразвуковой и микроволновой обработки, обеспечивающие эффективное растворение. Особое внимание уделено гетерогенным реакциям, позволяющим извлечь благородные металлы из упорного сырья.

Ключевые слова: динамический контроль реакции, окислительная реакция, сонохимическая реакция, ультразвуковая обработка, микроволновая обработка, кислотоупорный материал

HIGH-FREQUENCY DYNAMIC CONTROLLING HETEROGENEOUS OXIDATIVE REACTIONS

Ya.O. Shablowsky

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

*Corresponding author: Shablowsky Yaroslav Olegovich,
e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru*

The subject of the paper is intensification of dissolving acid-proof materials. New possibilities for accelerating the dissolving reactions arise when heterogeneous reaction mixtures are being processed in high-frequency dynamical fields. It is shown that a high-frequency dynamical field acting on a heterogeneous reaction mixture can act as a «selectively aggressive» oxidizer for individual components of the mixture. In a sonochemical reactor this selectivity is provided by the possibility of localizing the acoustic cavitation on the surface being dissolved. To carry out microwave-activated dissolving we propose to activate preferential oxidizing acid-proof metals by UHF-processing for the pulp being in the regime of dispersed electric break-through. Optimal regimes of ultrasound and microwave processes of dissolving are determined. Special attention is paid to heterogeneous reactions providing extraction of noble metals from acid-resistant raw materials.

***Keywords:** dynamical controlling, oxidative reaction, sonochemical reaction, ultrasound treatment, microwave treatment, acid-proof material*

Введение. В лабораторных условиях осуществить окисление любого материала несложно (например, электрохимическими либо плазмохимическими методами). В промышленных условиях, т.е. при переработке больших объёмов, сырьё обычно предварительно окисляют прокаливанием в агрессивной среде. Если содержание ценного компонента в исходном сырьё незначительно, а сам компонент требует специфического окислителя (хлоридовозгонка, сплавление со щелочами и т.п.), то выделение такого компонента оказывается сопряжено с образованием большого количества продуктов окисления балластных компо-

нентов, что ведёт к обеднению сырья и создаёт значительные технологические трудности. Представляется целесообразным в подобных случаях переводить выделяемый кислотоупорный компонент в раствор посредством динамически контролируемой гетерогенной окислительной реакции.

Динамический контроль реакции подразумевает образование стабильного целевого продукта, обеспечиваемое воздействием силового поля на реакционную смесь. Силовое поле вносит характерные для него искажения в структуру конденсированных компонентов реакционной смеси, трансформируя всю совокупность их структурно-чувствительных свойств и тем самым изменяя равновесный состав реакционной смеси. При этом точка равновесия на оси концентраций или температур может не только сместиться, но и исчезнуть либо возникнуть. В конечном итоге процессы, протекающие в реакционной смеси, изменятся не только количественно, но и качественно, т.к. благодаря альтернативному (нетермическому) подводу энергии к системе у неё появляется альтернативный путь достижения равновесия. Такая бифуркация возникает даже в том случае, когда динамическое воздействие на химическую систему является вспомогательным (см., например, обзор [1]). Здесь рассматриваются гетерогенные окислительные реакции, для которых динамические воздействия являются иницирующими. Цель данной работы – анализ и обоснование возможностей окислительного растворения кислотоупорных материалов, обеспечиваемого высокочастотной динамической обработкой.

Сонохимическое растворение

Ультразвуковое воздействие применяется для активации химических процессов давно и весьма успешно [2]. При этом, однако, сонохимические (звухимические) эффекты как таковые изучены очень мало. В нашей предшествующей работе [3] были исследованы докавитационные эффекты сонохимии водных и водно-цементных систем. Здесь рассматриваются кавитационные эффекты неорганической сонохимии.

При интенсивности свыше 1 Вт/см^2 упругое поле ультразвука умеренных частот ($f = 20 \div 500 \text{ кГц}$) создаёт в низковязких жидкостях акустическую кавитацию [4]. Температура в кавитационной полости намного превышает критическое значение для любого растворителя, поэтому акустическая кавитация вызывает сонолиз: молекулы растворителя и растворённых веществ разлагаются, образуя радикальные пары. В частности, сонолиз воды [4]



сопровождается рекомбинационным образованием пероксида водорода



Схлопывание одной кавитационной полости порождает от 10^4 до 10^6 радикальных пар [4], т.е. по своей удельной производительности сонолиз существенно превосходит фотолиз и радиолиз. Время существования радикалов $\tau_r \sim 10^{-5} \div 10^{-3} \text{ с}$, тогда как схлопывание кавитационной полости происходит за время, ограниченное полупериодом акустического колебания, а точнее, полупериодом сжатия. При $2\tau_r f < 1$ химически активные радикалы, возникшие в кавитационной полости, после её схлопывания переходят в жидкую среду. Это резко повышает химическую активность данной среды и тем самым расширяет возможности растворения кислотоупорных веществ.

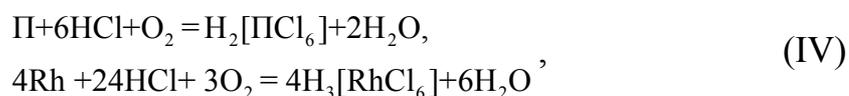
Обсуждение сонохимического растворения кислотоупорного минерального сырья начнём с получения германийсодержащих растворов. При промышленном производстве германия Ge сырьё обрабатывают соляной кислотой для последующей отгонки низкокипящего хлорида германия (IV). Осуществлению этого процесса в обычных условиях препятствует гидролиз продукта выщелачивания:



Акустическая кавитация в водном растворе выщелачивания позволяет устранить это затруднение: нежелательную реакцию (III) подавит повышение кислотности раствора, обусловленное реакциями (I) и (II). Примечательно, что авторы [5] непосредственно наблюдали такое подавление, но не придали ему значения, поскольку расценивали акустическую обработку раствора выщелачивания лишь как альтернативу механическому перемешиванию.

В рассмотренном случае равновесие основной реакции растворения подвижно, и действие, оказываемое акустической кавитацией, является вспомогательным. Значение акустической кавитации существенно возрастает, если в её отсутствие необходимая реакция в растворе не идёт.

Яркий пример – платиноидное сырьё. Его переработка требует перевода платиноидов в раствор, но Ru, Rh, Ir и Os не растворяются даже в кипящей «Царской водке», а универсальный приём – предварительное окисление упорных компонентов в щелочном расплаве – крайне неудобен из-за образования в плаве большого количества побочных солей. По совокупности технологических факторов предпочтительно получение гексахлороплатинатов водорода:



где П = Pt, Pd, Ru, Ir либо Os. Чтобы осуществить процессы (IV) в промышленных условиях, следует выщелачивать платиноиды гидрохлорированием в режиме акустической кавитации. В этом случае химическую эрозию дополнит физическая эрозия, ускоряющая растворение, а фокусирование ультразвука на находящемся в жидкости твёрдом веществе превращает кавитирующий приповерхностный слой жидкости в «избирательно агрессивный» растворитель, действующий на растворяемое вещество, а не на стенки реактора.

Такая избирательность обеспечивается тем, что энергия, подводимая к ультразвуковому излучателю, сосредоточивается в фокальном пятне. Это пятно удалено от излучателя на расстояние

$$F = \frac{D}{2 \operatorname{tg}(\varpi/2)} \quad (1)$$

и имеет площадь

$$s_F \approx 4,6734 \frac{c^2}{\varpi^2}, \quad (2)$$

где D и ϖ – соответственно линейная и угловая апертура излучателя, c – скорость звука в жидкой среде. Во избежание потерь на отражение для образца растворимой твёрдой фазы с характерным линейным размером L должно выполняться требование

$$Lf < \frac{c}{4}. \quad (3)$$

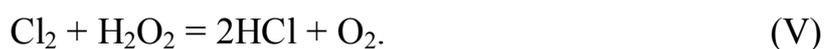
Тогда излучатель мощностью W создаёт в фокальном пятне интенсивность

$$I_F \approx \frac{5\pi W f^2}{6c^2} \sin^2(\varpi/2). \quad (4)$$

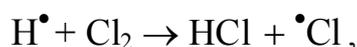
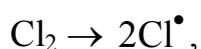
Наиболее эффективно растворение при кавитационном сонолизе соляной кислоты:



Конечные продукты этого процесса – хлор и водород, однако образованию значительных количеств хлора при сонолизе соляной кислоты препятствует вторичная реакция [6]



Наиболее просто устранить этот нежелательный эффект воздействием постоянного магнитного поля: реакция (V) будет подавлена при $h > 6,37$ кЭ [7]. Если же накопление пероксида водорода в реакторе растворения нежелательно, то целесообразно барботирование соляной кислоты хлором. Температуры распада молекул HCl и Cl₂ на атомы близки (~1700 К) и существенно ниже температуры в кавитационных полостях. При барботировании соляной кислоты хлором в условиях акустической кавитации протекают реакции



существенно интенсифицирующие процесс растворения. При этом для создания акустической кавитации в соляной кислоте оптимален диапазон концентраций 38,4 ÷ 38,9 мас. % HCl. Проведённые нами испытания показали, что при такой концентрации и интенсивности $I = 50$ Вт/см² даже кристаллический SiO₂ растворяется со средней скоростью ~20 мг/ч, не уступающей скорости плазмохимического травления.

В свете вышесказанного уместно обсудить «проблему 4/5», затрудняющую промышленную переработку золотоносного сырья [8]. При разработке золотых месторождений удаётся извлечь не более 4/5 разведанного золота, т.к. по меньшей мере 20% его общего количества находится в ультрадисперсном состоянии и безвозвратно теряется при измельчении сырья и при последующей флотационной обработке.^{*)} Эти потери особенно значительны при извлечении золота, тонко вкрапленного в сульфидные минералы [9]. Сульфидное сырьё предварительно подвергают ультратонкому размолу с последующим азрационным окислением сульфидов в пульпе и нейтрализацией образующейся серной

^{*)} Многие месторождения вообще содержат только высокодисперсное золото и потому считаются нерентабельными. Типичный пример – известное с середины прошлого века месторождение золота в селе Русская Журавка Верхнемамонского района Воронежской области.

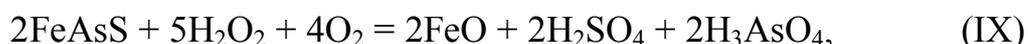
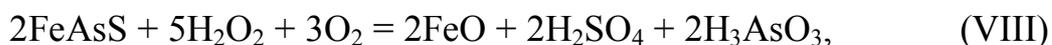
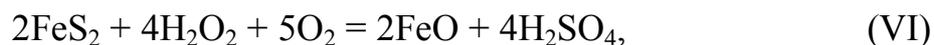
кислоты известняком (технология «Альбион»). В результате сырьё не обогащается, а обедняется из-за загрязнения полутонным количеством гипса.

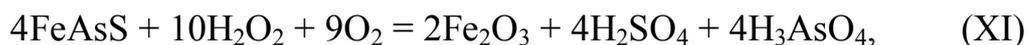
Для эффективного промышленного извлечения тонковкрапленного золота целесообразна двухстадийная обработка минерального сырья в условиях акустической кавитации: 1) предварительное сонохимическое растворение балластной минеральной фазы в воде, барботируемой воздухом, с отделением твёрдого остатка; 2) сонохимическое растворение твёрдого остатка в соляной кислоте, барботируемой хлором.

На первой технологической ступени отправной точкой является сонохимическая реакция пероксидообразования (II). При этом барботирование воздухом, т.е. смесью кислорода и азота, даёт следующее. Избыток кислорода в пульпе подавляет реакцию $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, стабилизируя пероксид водорода, а насыщение пульпы азотом обеспечивает протекание реакции



Образующаяся азотная кислота растворяет сульфиды, уменьшая содержание твёрдой фазы в пульпе, и одновременно подкисляет пульпу, инициируя вскрытие золотосодержащих сульфидов железа пероксидом водорода. Известно [10], что в обычных условиях такое вскрытие неэффективно из-за пассивирования минеральных зёрен слоем γ -модификации метагидроксида железа $\text{FeO}(\text{OH})$ (лепидокрокита), растворимой только в кислой среде. Проведённый нами термодинамический анализ показал (см. рис. 1), что насыщение пульпы кислородом делает возможным протекание реакций





обеспечивающих самоподкисление пульпы, а следовательно, самоускорение пероксидного вскрытия.

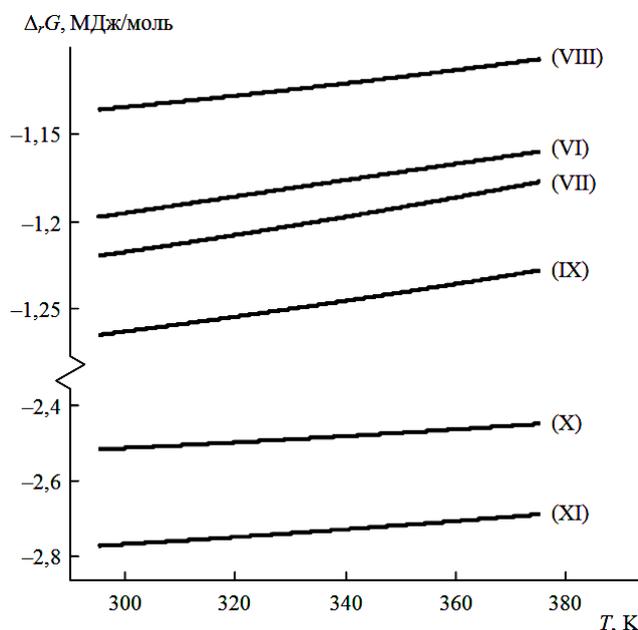


Рис. 1. Термодинамическая оценка реакций (VI) – (XI)

На второй технологической ступени сонохимической обработки должен поддерживаться окислительно-восстановительный потенциал, превышающий значение 0.99 В, отвечающее стандартному потенциалу полуреакции $\text{AuCl}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$. Это обеспечит осуществление реакции



которая, как известно [11], протекает в 43 раза быстрее, нежели растворение золота в азрируемых растворах щелочных цианидов, и в 13 раз быстрее, чем цианирование с продувкой кислорода.

Микроволновое растворение

Сверхвысокочастотному (СВЧ) электромагнитному полю свойственна инверсия температурного профиля (разогрев «изнутри наружу»), поэтому СВЧ обработка традиционно расценивается как естественная альтернатива тепловому нагреву [12]. До настоящего времени в микроволновой химии изучались исключительно органические реакции: считается (см, например, [13, с. 19]), что

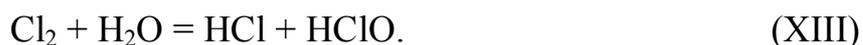
подвергаемые микроволновой электромагнитной обработке реакционные смеси не должны содержать высокопроводящих и в особенности металлических компонентов во избежание возникновения в обрабатываемой системе электрических разрядов. Между тем, СВЧ обработка в режиме электрических микропробоев позволяет решить проблему промышленного извлечения тонкого и в особенности «плавучего» (чешуйчатого) золота. Обсудим эту возможность.

Речь идёт о высокодисперсном золоте, которое благодаря своей тонкочешуйчатой форме удерживается силой поверхностного натяжения и теряется при отделении шлихового золота промыванием. Эти потери пытаются снизить, применяя пенную флотацию либо контролируя поверхностное натяжение промывной жидкости, но практика показывает (см., например, [14]), что поиски решения указанной проблемы путём искусственного повышения гравиконтрастности тонкого золота неизменно заводят в тупик. Отрицательный практический опыт свидетельствует о том, что при переработке сырья с высокодисперсной фракцией золота необходимо не «физическое», а «химическое» концентрирование золота в жидкости, т.е. его растворение.

С технологической точки зрения наиболее предпочтительно концентрирование золота в форме хлорида золота(III) AuCl_3 . Его можно получить прямым растворением золота в хлорной воде [15]: золото окисляется атомарным хлором, образующимся в результате распада хлорноватистой кислоты



которая, в свою очередь, является продуктом гидролиза хлора:



В обычных условиях скорость растворения золота в хлорной воде очень мала, т.к. распад (XII) подавляется конкурентным распадом



сдвигающим влево равновесие первичной реакции (XIII).

Для преодоления этих неблагоприятных обстоятельств микроволновая обработка золотосодержащей пульпы, насыщенной хлорной водой, должна обеспечить возникновение в обрабатываемом объёме электрических микропробоев. Очевидно, что перенос заряда токами пробоя происходит по траекториям, состоящим из участков с минимальным электрическим сопротивлением. Благодаря этому все чешуйки золота неизбежно попадают в каналы электрических разрядов, за счёт чего, во-первых, повышается химическая активность золота, а во-вторых, происходит его разогрев. Гидролиз хлора эндотермичен, поэтому повышение температуры сдвигает равновесие (XIII) вправо, подкисляя раствор и тем самым обеспечивая преобладание распада (XII). В результате в пульпе образуется хлорид золота(III) AuCl_3 . При этом балластная минеральная фаза окисляется атомарным кислородом O^0 , не участвующим в процессе окисления золота: стандартная энергия Гиббса оксида Au_2O_3 положительна, поэтому образование оксида золота из простых веществ при стандартных условиях термодинамически запрещено.

При технической реализации необходимо учитывать два обстоятельства.

Во-первых, электрическая прочность воды превосходит электрическую прочность горных пород и жидких электролитов (см. обзор [16]). С учётом этого действующее значение напряжённости электрического поля при осуществлении вышеописанной микроволновой обработки должно составлять $\sim 10 \text{ кВ/см}$.

Во-вторых, эффективное сечение канала электрического пробоя зависит от частоты пробивного напряжения. В обсуждаемом случае поперечный размер этого канала должен равняться среднему размеру δ частиц дисперсной фазы золота. Рассчитанная нами номограмма для выбора частоты f электрического поля при микроволновой обработке золотосодержащей пульпы приведена на рис. 2.

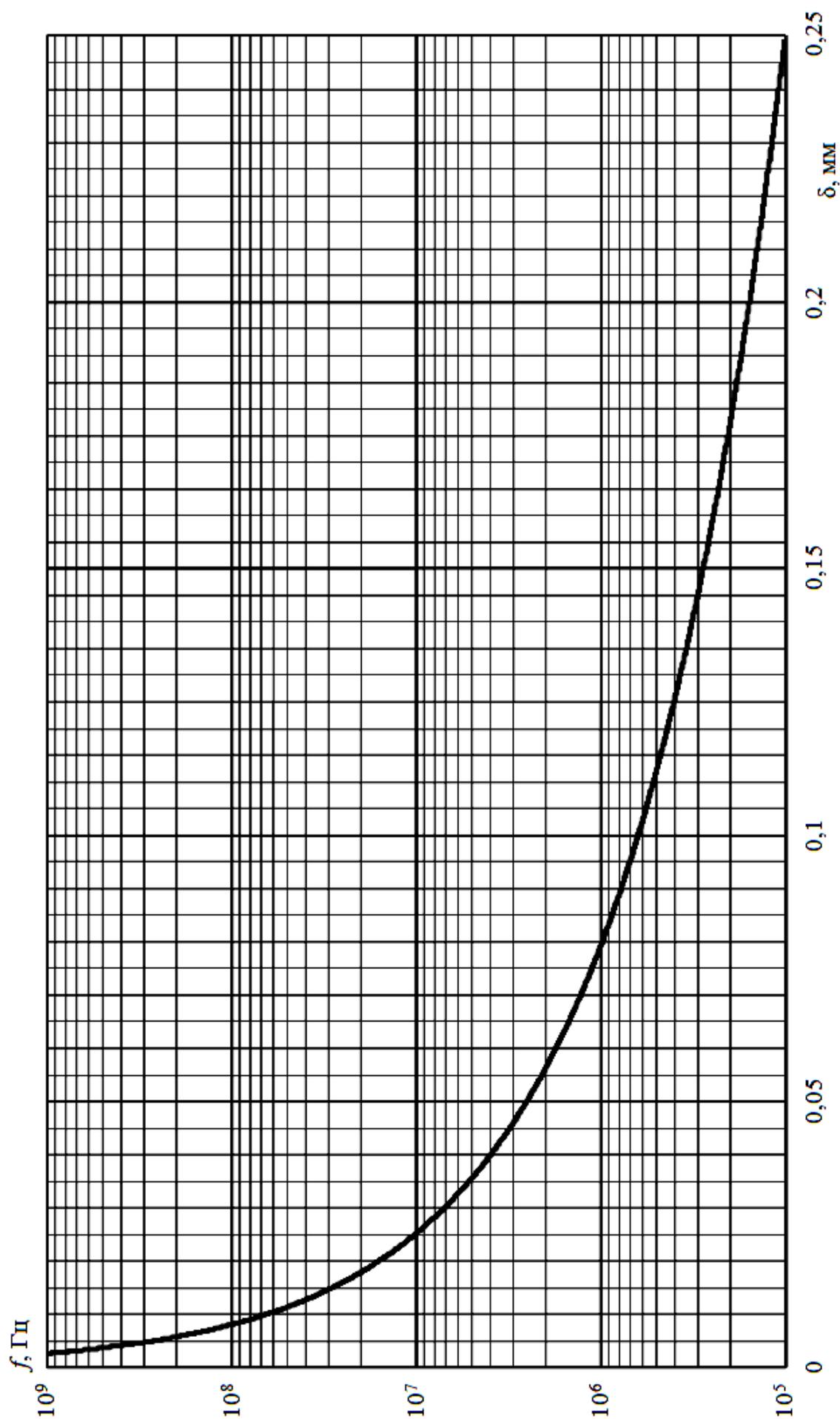


Рис. 2. Номограмма для выбора частоты микроволновой обработки золотосодержащей пульпы

Заключение. Высокочастотное динамическое воздействие на гетерогенную реакционную смесь способно осуществить «избирательно агрессивное» окисление компонентов этой смеси. При сонохимическом растворении такая избирательность обеспечивается возможностью локализации акустической кавитации на растворяемой поверхности [соотношения (1)-(4)]. Для микроволновой активации растворения кислотоупорных металлов предложено производить СВЧ обработку пульпы в режиме электрических микропробоев.

Указанная избирательность выгодно отличает динамические воздействия от термической активации: термический нагрев обычно в сопоставимой мере усиливает как целевые, так и нежелательные процессы. Другим преимуществом динамической активации является однонаправленность достигаемых изменений реакционной способности химически инертных материалов. Важность этого фактора наглядно проявляется в сопоставлении с механохимической активацией. Её отправной точкой служит тонкое измельчение твёрдых реагентов, которое одновременно увеличивает удельную реакционную поверхность и изменяет количество реакционных центров – дефектов кристаллического строения. Две названные тенденции не симбатны, вследствие чего диспергационное изменение реакционной способности кристаллических веществ не монотонно. Каждый дефект кристаллической решётки создаёт в ней локальное механическое напряжение и потому находится в термодинамически неравновесном состоянии. Его релаксация приводит к вытеснению дефектов структуры на границы кристаллов. Очевидно, что альтернативные дефекты (положительные и отрицательные дислокации, атомные вакансии и межузельные внедрения) подвержены такому вынесению к границам кристаллической фазы в равной мере, а сам процесс вытеснения дефектов из внутренних областей кристалла в его поверхностный слой тем интенсивнее, чем меньше кристалл. Вследствие этого при подпороговом измельчении возможна инверсия механохимической активации: из-за аннигиляции большей части дефектов реакционная способность кристаллических микрозёрен окажется не повышенной, а пониженной.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В. Низкотемпературное разделение и концентрирование в условиях образования гетерогенных систем (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 4. С. 418-433.
2. Подолина Е.А., Ханина М.А., Рудаков О.Б., Небольсин А.Е. Ультразвуковая экстракция и УФ-спектрофотометрическое определение суммы флавоноидов и дубильных веществ в надземной части василька синего // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. № 2. С. 28-35.
3. Шабловский Я.О. Сонохимия водно-цементных систем // Химия, физика и механика материалов. 2021. Т. 30, № 3. С. 45-59.
4. Margulis, M. A. Sonochemistry and cavitation. London: Gordon & Breach, 1995. 545 p.
5. Libo Z., Jinhui P. Comparison of ultrasonic-assisted and regular leaching of germanium from by-product of zinc metallurgy // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. Vol. 31, № 1. P. 143-149.
6. Никонов М.В., Шилов В.П. Сонолиз HCl в водных растворах // Известия РАН. Серия химическая. 1997. Т. 46, № 8. С. 1555-1556.
7. Шабловский Я.О. Магнитное управление химическими свойствами неферромагнитных материалов // Химия, физика и механика материалов. 2019. № 4 (23). С. 93-109.
8. Секисов А.Г., Зыков Н.В., Королев В.С. Дисперсное золото: геологический и технологический аспекты. М.: Горная книга, 2012. 224 с.
9. Андреев Б.С. Пирит золоторудных месторождений. М.: Наука, 1992. 143 с.
10. Тихонов В.В. Окислительное разложение пирита безавтоклавным способом // Известия Национальной Академии Наук Киргизской Республики. – 2018. № 5. С. 96-99.
11. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. М.: Metallurgia, 1994. 241 с.

12. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Микроволновые печи и пищевая продукция // Переработка молока. 2019. № 10 (240). С. 24-27.
13. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Рахманкулов Д. Л., Бикбулатов И. Х., Шулаев Н. С., Шавшукова С. Ю. М.: Химия, 2003. 220 с.
14. Рыбакова О.И., Шевченко Ю.С. Извлечение тонкого золота из россыпей и отвальных продуктов. Чита: ЧитГТУ, 2003. 188 с.
15. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. В 2-х т. Иркутск: Иргиредмет, 1999. 342 с.
16. Малахов В. С., Каляцкий И. И., Кривко В. В. Исследование пробоа увлажнённых горных пород при импульсном воздействии напряжения // Известия Томского политехнического института. 1970. Т. 157. С. 196-200.
17. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 2. С. 107-137.

References

1. Rudakov O.B., Selemenev V.F., Rudakova L.V. [Low-temperature separation and concentration in the conditions of the formation of heterogeneous systems (A review)]. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2019, v. 19, no. 4, P. 418-433.
2. Podolina E.A., Khanina M.A., Rudakov O.B., Nebolsin A.E. [Ultrasonic extraction and UV spectrophotometric determination of the amount of flavonoids and tanning agents in the above-ground part of Bluebottle]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Himiya. Biologiya. Farmaciya*, 2018, no. 2, P. 28-35.
3. Shablovsky Ya.O. [Sonochemistry of water-cement systems]. *Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials]*, 2021, v. 30, no. 3. P. 45-59.
4. Margulis, M.A. *Sonochemistry and cavitation*. London: Gordon and Breach, 1995. 546 p.
5. Libo Z., Jinhui P. Comparison of ultrasonic-assisted and regular leaching of germanium from by-product of zinc metallurgy // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016, vol. 31, no. 1, P. 143-149.

6. Nikonov M.V., Shilov V.P. [Sonolysis of HCl in aqueous solutions] // *Izvestija RAN. Serija himicheskaja*, 1997, v. 46, no. 8, P. 1555-1556.
7. Shablovsky Ya.O. [Magnetic controlling chemical properties of non-ferromagnetic materials]. *Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials]*, 2019, no. 4 (23), P. 93-109.
8. Sekisov A.G., Zykov N.V., Korolev V.S. *Dispersnoe zoloto: geologicheskij i tehnologicheskij aspekty*. M.: Gornaja kniga, 2012. 224 p.
9. Andreev B.S. *Pirit zolotorudnyh mestorozhdenij*. M.: Nauka, 1992. 143 p.
10. Tihonov V.V. *Okislitel'noe razlozhenie pirita bezavtoklavnym sposobom*. *Izvestija Nacional'noj Akademii Nauk Kirgizskoj Respubliki*, 2018, no. 5, p. 96-99.
11. Mineev G.G., Panchenko A.F. *Rastvoriteli zolota i serebra v gidrometal-lurgii*. M.: Metallurgija, 1994. 241 p.
12. Rudakov O.B., Rudakova L.V. *Mikrovolnovye pechi i pishhevaja produk-cija. Pererabotka moloka*, 2019, no. 10 (240), P. 24-27.
13. *Mikrovolnovoe izluchenie i intensivifikacija himicheskikh processov / Rah-mankulov D.L., Bikbulatov I.H., Shulaev N.S., Shavshukova S.Ju.* M.: Himija, 2003. 220 p.
14. Rybakova O.I., Shevchenko Ju.S. *Izvluchenie tonkogo zolota iz rossypej i otval'nyh produktov*. Chita: ChitGTU, 2003. 188 p.
15. Lodejshhikov V.V. *Tehnologija izvlechenija zolota i serebra iz upornyh rud*. Irkutsk: Irgiredmet, 1999. 342 p.
16. Malahov V.S., Kaljackij I.I., Krivko V.V. *Issledovanie proboja uvla-zhnyonnyh gornyh porod pri impul'snom vozdejstvii naprjazhenija*. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo institute*, 1970, v. 157, P. 196-200.
17. Zyryanov V.V. *Mechanochemical synthesis of complex oxides*, *Russian Chemical Reviews*, 2008, v. 77, no. 2, P. 105-135.

Шабловский Ярослав Олегович – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики и электротехники Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого

УДК 538.9

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК (ZnO/C)₂₅**

Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, В.А. Фошин, М.А. Каширин*

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

**Адрес для переписки: Фошин Вадим Анатольевич,*

e-mail: vadim.foshin@yandex.ru

Методом послойного напыления изготовлены наноструктуры (ZnO/C)₂₅, суммарной толщиной от 155 нм до 185 нм, состоящие из чередующихся тонких слоев ZnO с прослойками углерода. Исследованы структура, электрические и оптические свойства синтезированных тонкопленочных образцов в исходном состоянии и после неприводящей к разрушению многослойной структуры термической обработки в воздушной среде и в вакууме. Установлено, что в области температур от 77 до 200 К электрическая проводимость тонких пленок (ZnO/C)₂₅ как в исходном состоянии, так и после термообработки определяется прыжками переменной длины по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Увеличение температуры выше 200 К приводит к смене доминирующего механизма электропереноса на механизм неупругого резонансного туннелирования через цепочку локализованных состояний по границам слоев ZnO и C. По температурным зависимостям удельного электрического сопротивления были проведены оценки параметров исследованных пленок, исходя из указанных моделей как для образцов в исходном состоянии, так и после термообработки.

Ключевые слова: тонкие пленки, прозрачные электропроводящие оксиды, слоистая структура, электрические свойства

THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF MULTILAYERED (ZnO/C)₂₅ THIN-FILMS

Yu.E. Kalinin, V.A. Makagonov, V.A. Foshin, M.A. Kashirin*

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

**Corresponding author: Foshin Vadim Anatolievich,
e-mail: vadim.foshin@yandex.ru*

Nanostructures (ZnO/C)₂₅, with a total thickness from 155 nm to 185 nm, consisting of alternating thin layers of ZnO with carbon interlayers, were made by layer-by-layer spraying. The structure, electrical and optical properties of synthesized thin-film samples in the initial state and after heat treatment in air and in vacuum, which does not lead to the destruction of the multilayer structure, are investigated. It is established that in the range of temperatures from 77 to 200 K, the conductivity of thin films (ZnO/C)₂₅ both in the initial state and after heat treatment is determined by jumps of variable length over localized states near the Fermi level. An increase in temperature above 200 K leads to a change in the dominant mechanism of electric transfer to the mechanism of inelastic resonant tunneling through a chain of localized states along the boundaries of the layers of ZnO and C. According to the temperature dependences of the electrical resistivity, the parameters of the studied films were evaluated based on these models both for samples in the initial state and after heat treatment.

***Keywords:** thin films, transparent electrically conductive oxides, layered structure, electrical properties*

Введение. Тонкие пленки оксидов металлов находят широкое применение в современной микро- и нанoeлектронике [1-2]. Особое место среди таких оксидов занимает оксид цинка, благодаря широкому диапазону изменения электрических, оптических, газочувствительных свойств, а также низкой стоимости [3-4]. В частности, низкоомные пленки ZnO используются для нанесения прозрачных токопроводящих контактов, необходимых для изготовления раз-

личных устройств прозрачной электроники [5]. Тонкопленочные покрытия, обладающие высоким электрическим сопротивлением, применяются для изготовления газовых сенсоров, резисторов и пьезопреобразователей и других изделий микроэлектроники [6].

Для получения тонких пленок и покрытий оксида цинка используют разнообразные методы синтеза: химическое осаждение в вакууме [7], электрохимическое осаждение [8], молекулярно-лучевая эпитаксия [9], пиролиз [10], осаждение из газовой фазы при термическом [11], импульсном лазерном напылении [12], магнетронном [13], ионно-лучевом распылении [14] и карботермическим методом [15], пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке (метод пульверизации) [16], химическое осаждение из газовой фазы при низком давлении [17] и др.

При использовании ZnO в устройствах прозрачной электроники применяют низкоомные пленки с нанокристаллической структурой, у которых электропроводность повышается из-за большого числа дефектов в зернограничном слое [18,19], что снижает термическую устойчивость синтезированной пленки вследствие рекристаллизации. Введение легирующих добавок или использование многослойных структур с прослойками из другого материала для повышения термической устойчивости нанокристаллической структуры пленки изменяет энергетические состояния носителей заряда и влияет на механизмы электрической проводимости, что изменяет величину электрического сопротивления [20-22] и стимулирует расширение методов синтеза стабильных проводящих пленок на основе оксида цинка.

На структуру и физические свойства тонких пленок на основе оксида цинка оказывают влияние не только способ и условия синтеза, но и режимы последующей термической обработки. В данной работе представлены результаты исследования влияния термической обработки на структуру и физические свойства наноструктур, полученных послойным напылением тонких слоев ZnO и C методом ионно-лучевого распыления.

Методики получения образцов и их исследования

Для получения экспериментальных образцов использовался метод ионно-лучевого напыления, реализуемый на базе вакуумного поста УВН-2М, о устройство которого описано в [23]. Наноструктуры, состоящие из тонких слоев ZnO с прослойками углерода, были получены последовательным осаждением ZnO и углерода на подложки из монокристаллического кремния с кристаллографической ориентацией (100), ситалла марки СТ-50 и стекла в атмосфере аргона при давлении $7 \cdot 10^{-4}$ Торр. Элементы мишени обладали химической чистотой 99.998 %. Подложки находились при комнатной температуре в течение процесса распыления (72 минуты). Перемещение по дложеквдоль позиции напыления слоев ZnO и C во время напыления осуществлялось со скоростью 0.13 обр/мин. V-образный экран устанавливался между мишенью и держателем подложки для получения различных толщин прослоек углерода. Толщина полученных тонкопленочных образцов была измерена на интерферометре МИИ-4. Полученные таким образом многослойные структуры (ZnO/C)₂₅ имели суммарную толщину от 155 до 175 нм в зависимости от положения относительно V-образного экрана.

Элементный состав пленок проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LV с использованием энергодисперсионной рентгеновской приставки Oxford INCA Energy 250. Для исследования структуры и фазового состава полученных образцов использовали методики рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Картины дифракции рентгеновских лучей получали с помощью дифрактометра Bruker D2 Phaser ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54 \text{ \AA}$). РФА проводили с применением программного обеспечения DIFFRAC. EVA 3.0 с базой данных ICDD PDF Release 2012. Исследования поперечного сечения образцов методом ПЭМ проводили на микроскопе Hitachi HT 7700 (ускоряющее напряжение 100 кэВ, W-источник). Образцы были подготовлены при помощи системы фокусируемого ионного пучка ФИП (FIB) (однолучевой FIB, Hitachi FB 2100) при ускоряющем

напряжении 40 кВ и дополнительной финишной полировки ионами Ar^+ с низкой энергией. Толщина подготовленных таким способом образцов составила $\sim 30 - 40$ нм. Для защиты от травления пучком ионов Ga^+ поверхность тонких пленок покрывалась слоем термическинапыленного аморфного Ge.

Для исследования оптических свойств и характеристик зонной структуры полученных образцов многослойных структур были проведены измерения коэффициента пропускания при помощи спектрофотометра ESOVIEW УФ-6100С.

Зависимости удельного электрического сопротивления от толщины многослойных структур при комнатной температуре и температурные зависимости в диапазоне 77-300 К были измерены по двухзондовой методике. Зависимости термоэдс получены дифференциальным методом.

Термическую обработку исследованных образцов проводили в трубчатой печи в воздушной атмосфере и в вакууме с давлением остаточных газов не более $4 \cdot 10^{-4}$ Торр. Скорость нагрева и охлаждения составляла 5 градусов в минуту, время выдержки при температуре отжига – 60 минут.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты рентгеноструктурного анализа и ПЭМ поперечного сечения образцов (рис. 1) показали, что тонкие пленки $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ являются слоистыми структурами, в которых нанокристаллические слои ZnO чередуются с прослойками аморфного углерода.

Наличие периодической слоистой структуры тонких пленок $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ приводит к тому, что на картинах рентгеновской дифракции в области малых углов 2θ присутствуют дифракционные максимумы (рис. 1, б), подчиняющиеся уравнению Вульфа – Бреггов [25]:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta), \quad (1)$$

где d – расстояние между слоями, θ – угол отражения дифракционного пучка, n – порядок отражения, λ – длина волны.

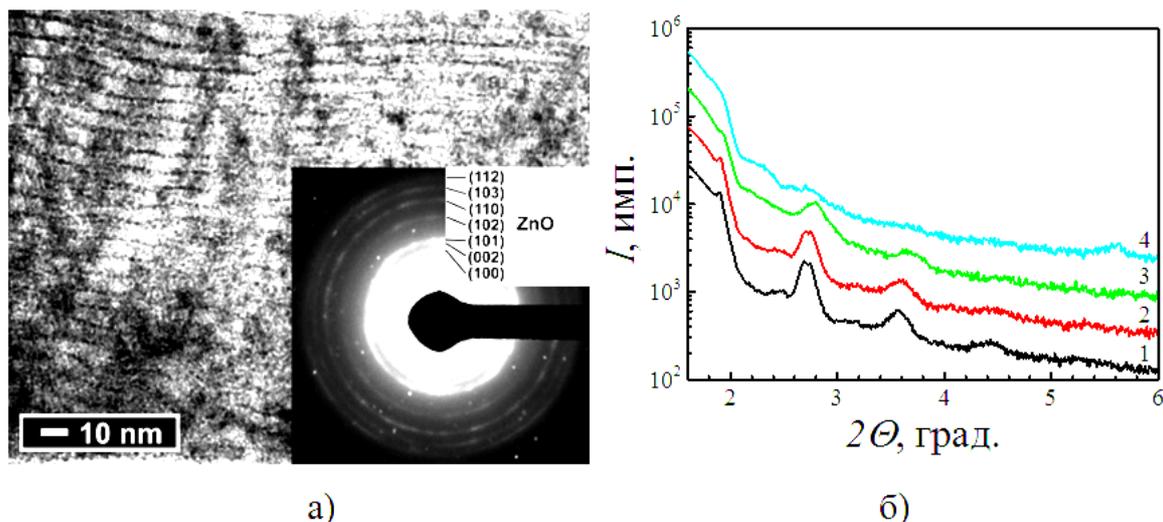


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ поперечного сечения, картина дифракции электронов (на вставке) (а) и рентгеновская дифракция в области малых углов от тонкой пленки $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ ($h_{bl} = 7$ нм, $h \sim 175$ нм), термообработанной на воздухе при различных температурах: 1 – исходное состояние; 2 – $T_{mo} = 200^\circ\text{C}$; 3 – $T_{mo} = 300^\circ\text{C}$; 4 – $T_{mo} = 400^\circ\text{C}$

Значения периода многослойной структуры d для пленок $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ находились в полном согласии с результатами оценок толщины бислоя h_{bl} , полученных из измерений толщины с помощью оптического интерферометра и последующего деления этого значения на число слоев. Исследования термической стабильности полученных многослойных структур показали, что пленки $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ остаются многослойными при отжигах на воздухе и в вакууме с давлением остаточных газов не более $4 \cdot 10^{-4}$ Торр при температурах, не превышающих 450°C , что подтверждается наличием максимумов на картинах рентгеновской дифракции в области малых углов 2θ для гетероструктуры $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ ($h_{bl} = 7$ нм, $h \sim 175$ нм), термообработанной на воздухе при различных температурах (рис. 1б) и отсутствием иных максимумов кроме фазы гексагонального ZnO с группой симметрии $P63mc$ на картинах рентгеновской дифракции в области углов 2θ более 10° . Аналогичный результат был получен для образцов, подвергнутых термообработке в вакууме.

Расчет параметров кристаллической решетки ZnO из картин рентгеновской дифракции в области углов 2θ более 10° для тонких пленок $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ и ZnO показал, что в исходном состоянии параметры a и c больше табличных

($a = 3,219 \text{ \AA}$ и $c = 5,149 \text{ \AA}$ согласно карточке PDF 01-074-9941 базы ICDD PDF Release 2012) (рис. 2, а и б), что указывает на неравновесность полученных структур. Термическая обработка приводит к уменьшению параметров гексагональной решетки ZnO и стремлению их значений к табличным, а также увеличение размеров кристаллитов (рис. 2, в).

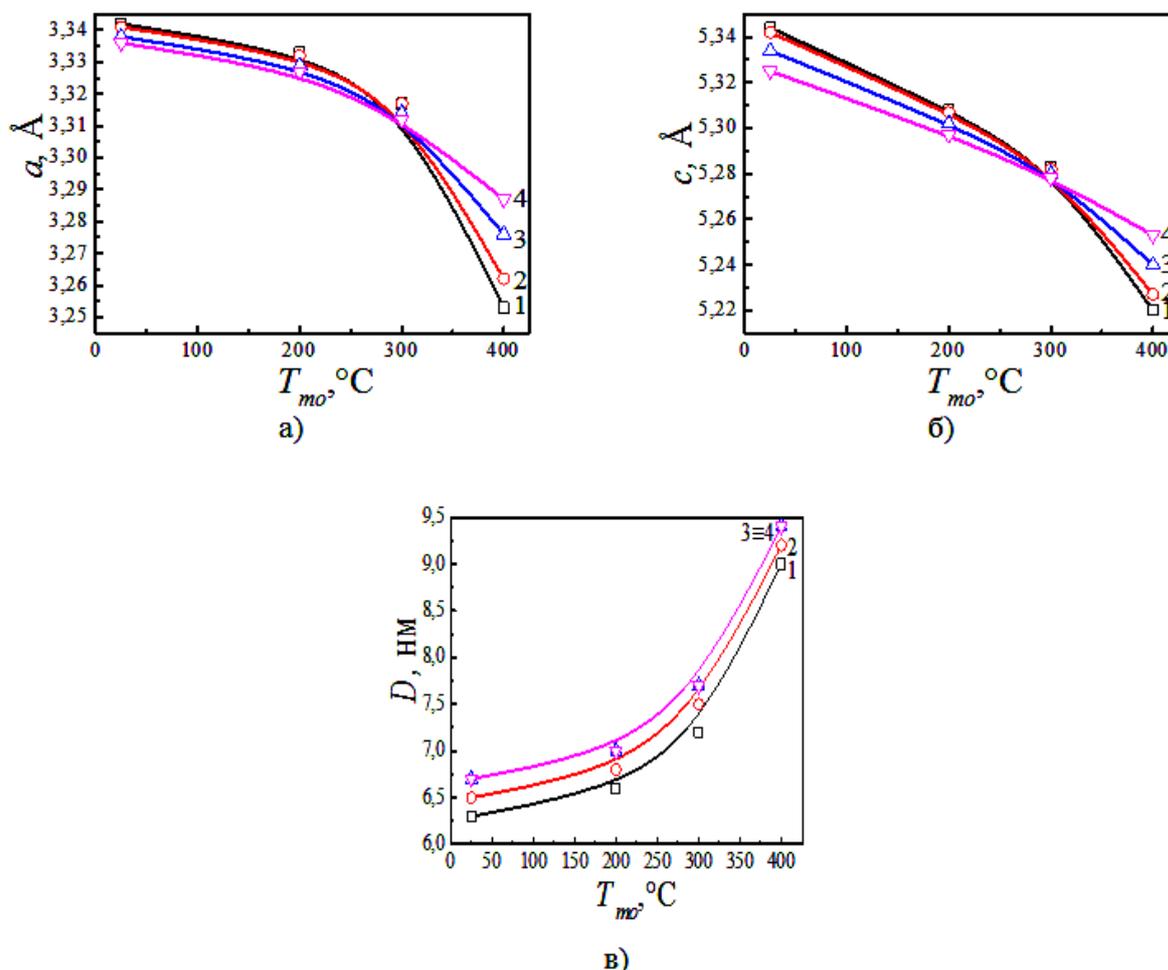


Рис. 2. Зависимости от температуры термообработки T_{mo} параметров гексагональной решетки ZnO a (а) и c (б), а также размер областей когерентного рассеяния (размер кристаллитов) тонкой пленки ZnO толщиной 170 нм (кривые 1) и многослойных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ различной толщины, термообработанных на воздухе: 2 – 158 нм, 3 – 166 нм, 4 – 175 нм

Обратим внимание на то, что после термообработки при температурах более 300°C различие между рассчитанными параметрами a и c тем больше, чем больше толщины полученных тонких пленок, а размер кристаллитов коррелирует со значением толщины многослойной структуры.

Для аттестации электрических свойств синтезированных образцов многослойных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ при комнатной температуре были измерены их удельное электрическое сопротивление и термоэдс. На рис. 3 приведены зависимости удельного электрического сопротивления (а) и термоэдс (б) от толщины многослойной системы $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$. Увеличение температуры термической обработки многослойной структуры $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ в воздушной атмосфере приводит к увеличению электросопротивления при комнатной температуре более чем на порядок (рис. 3а). Знак термоэдс в синтезированной многослойке отрицательный, что свидетельствует о доминирующем вкладе электронов в электроперенос (рис. 3, б).

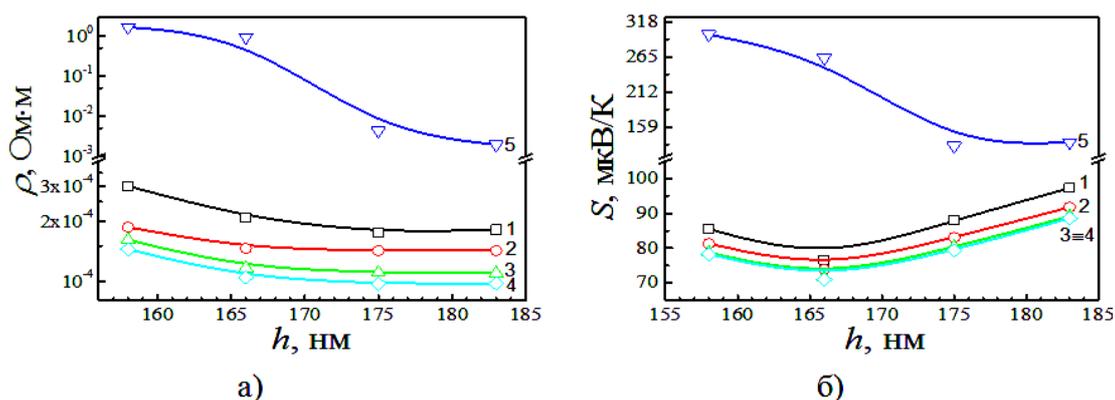


Рис. 3. Зависимости удельного электрического сопротивления (а) и термоэдс (б) от толщины многослойных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$, термообработанных на воздухе (1 – исходное состояние, 2 – $T_{mo} = 200^\circ\text{C}$, 3 – $T_{mo} = 300^\circ\text{C}$, 5 – $T_{mo} = 400^\circ\text{C}$) и в вакууме при 4 – $T_{mo} = 300^\circ\text{C}$

Для того, чтобы установить механизм электрической проводимости в многослойных образцах $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$, были исследованы температурные зависимости удельного электросопротивления в интервале температур от 77 до 300 К, которые представлены на рис. 4, а. Результаты исследования температурной зависимости синтезированных образцов показали, что увеличение температуры приводит к снижению электропроводности, что характерно для полупроводниковых материалов.

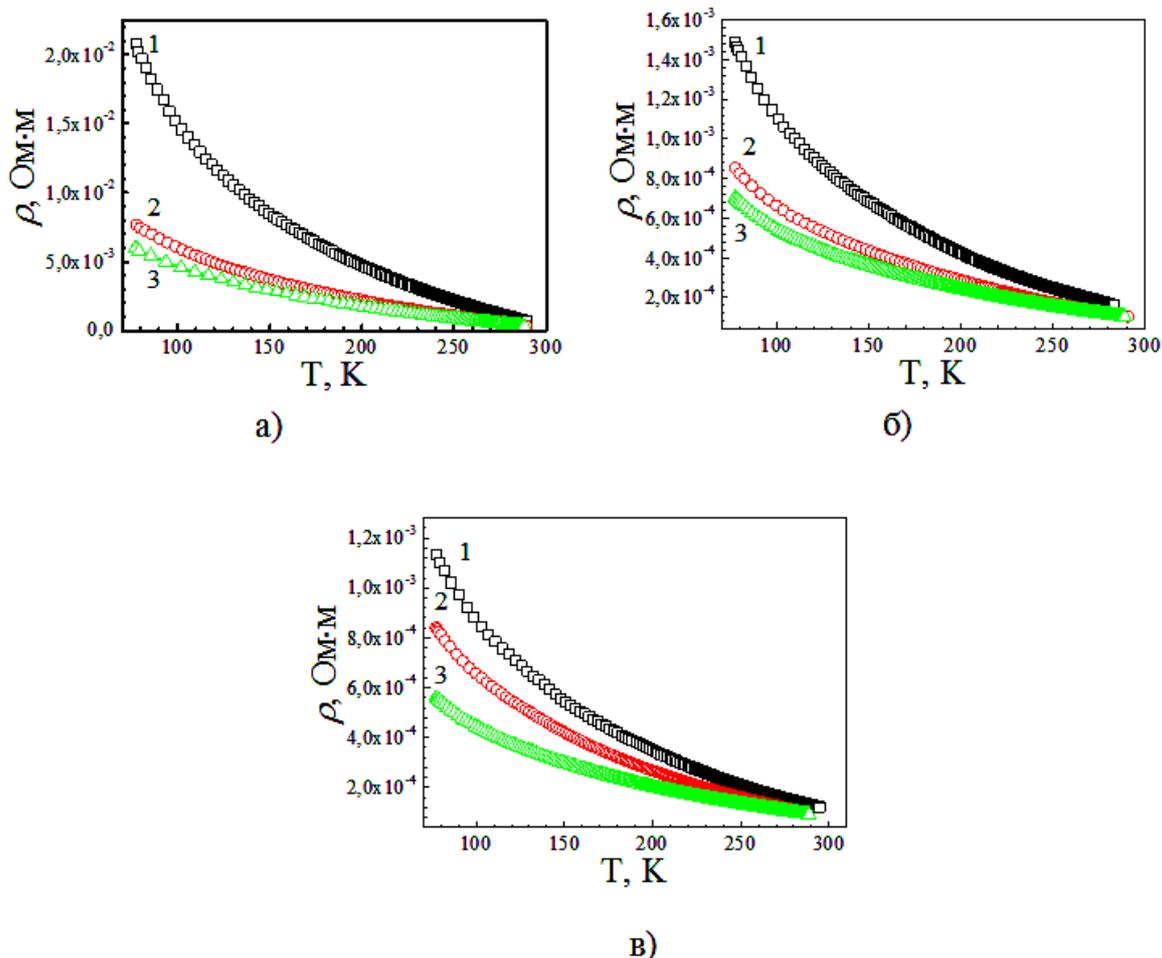


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления в исходном состоянии (а) и после термообработки при 300°C в воздушной среде (б) и в вакууме с давлением остаточных газов $P = 4 \cdot 10^{-4}$ Торр (в) многослойных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ различной толщины: 1 – 158 нм, 2 – 166 нм, 3 – 175 нм (3)

Термообработка исследованных пленок при температуре 300°C приводит к общему снижению электрического сопротивления для всех температур как при термообработке воздушной атмосфере (рис. 4, б), так и в вакууме (рис. 4, в).

Для установления аналитической зависимости удельного электрического сопротивления многослойных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ от температуры был проведен анализ экспериментальных зависимостей в координатах $\ln(\rho) \sim f(1/T^n)$, где n принимали значения 1/4, 1/3, 1/2, 1 и $\ln(\rho) \propto \ln(T)$. Проведенный анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 4, а, показал, что в области температур 77 – 200 К удельное электрическое сопротивление хорошо спрямляется в координатах $\ln(\rho) \sim f(1/T^{1/3})$ (рис. 5, а), что дает основание утверждать о

прыжковом механизме проводимости носителей заряда с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми для 2D систем [25] в этом интервале температур.

При температуре 200 ± 10 К наблюдается заметный излом на зависимости $\ln(\rho) \sim f(1/T^{1/3})$, свидетельствующий о смене механизма электрической проводимости при более высокой температуре. Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 4, а показал, что в диапазоне температур 200 – 300 К электрическая проводимость подчиняется закону $\ln(\rho) \propto \ln(T)$ (рис. 5, б).

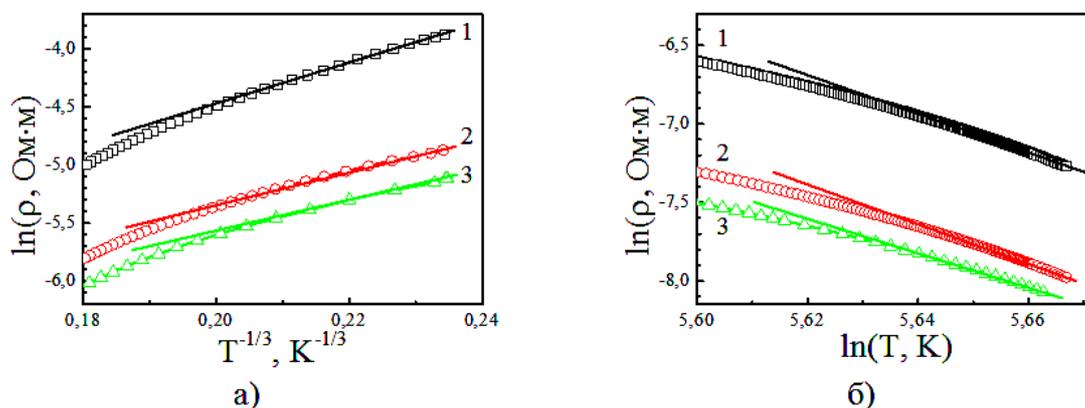


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления в координатах $\ln(\rho) \sim f(1/T^{1/3})$ (а) и $\ln(\rho) \propto \ln(T)$ исходных многослойных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ различной толщины: 1 – 158 нм, 2 – 166 нм, 3 – 175 нм

Поскольку в интервале температур 77 – 200 К экспериментальные зависимости электрического сопротивления удовлетворяют закону Мотта, то для исследуемых многослойных структур выражение для удельного электрического сопротивления от температуры имеет следующий вид [25]:

$$\rho = \rho_0 \exp[(B/T)^{1/3}], \quad (2)$$

$$B = [3/(a^2 k g(E_F))]^{1/3}, \quad (3)$$

где T – абсолютная температура, $g(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, a – радиус локализации волновой функции электрона, k – постоянная Больцмана.

Из экспериментальных результатов, представленных на рис.5а для многослойных структур $(ZnO/C)_{25}$ трех значений толщины были определены значения величин B (табл. 1). Предполагая, что процесс переноса носителей заряда лимитируется прыжками между оборванными связями цинка, для оценки плотности локализованных состояний за радиус локализации волновой функции электрона принимаем значение, равное ионному радиусу атома Zn $\sim 0,8$ нм [26]. Тогда, применяя выражения (2) – (3) можно оценить параметры синтезированной многослойной пленки, исходя из модели прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. Результаты полученных оценок приведены в табл. 1. Полученные значения плотности состояний имеют очень высокие значения вследствие того, что источниками локализованных состояний могут быть не только дефекты структуры диэлектрического слоя многослойной структуры, но и границы раздела между слоями оксида цинка с углеродом. При этом увеличение толщины пленки приводит к росту плотности локализованных состояний на уровне Ферми, что согласуется с предположением о доминирующем влиянии границ раздела между прослойками ZnO и C.

Таблица 1

Параметры многослойных пленок $(ZnO/C)_{25}$, рассчитанные на основе модели прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми, в интервале температур 77 – 200 К

Толщина, нм	$g(E_f), \text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$		
	Исходные	Термообработанные на воздухе	Термообработанные в вакууме
158	$1,56 \cdot 10^{15}$	$1,50 \cdot 10^{15}$	$2,08 \cdot 10^{15}$
166	$2,33 \cdot 10^{15}$	$2,31 \cdot 10^{15}$	$2,56 \cdot 10^{15}$
175	$2,44 \cdot 10^{15}$	$2,33 \cdot 10^{15}$	$3,01 \cdot 10^{15}$

Анализ температурных зависимостей удельного электрического сопротивления термически обработанных пленок показал, что в области температур

77 – 200 К температурные зависимости удельного электрического сопротивления также спрямляются в координатах $\ln(\rho) \sim f(1/T^{1/3})$ как для пленок, обработанных в воздушной атмосфере (рис. 6а), так и в вакууме (рис. 6б). Поскольку механизм проводимости в этом интервале температур для термообработанных пленок не изменился, для них также можно оценить плотность локализованных состояний на уровне Ферми. Оценки полученных величин представлены в табл. 1. Анализ результатов, представленных в табл. 1 показывает, что термообработка синтезированных пленок в целом приводит к снижению плотности локализованных состояний на уровне Ферми. При этом термообработка в воздушной атмосфере более благоприятна к снижению плотности локализованных состояний на уровне Ферми, на основании чего можно сделать вывод: определяющее влияние на величину электропроводности оказывают кислородные вакансии на границе раздела слоев оксида цинка с прослойками углерода.

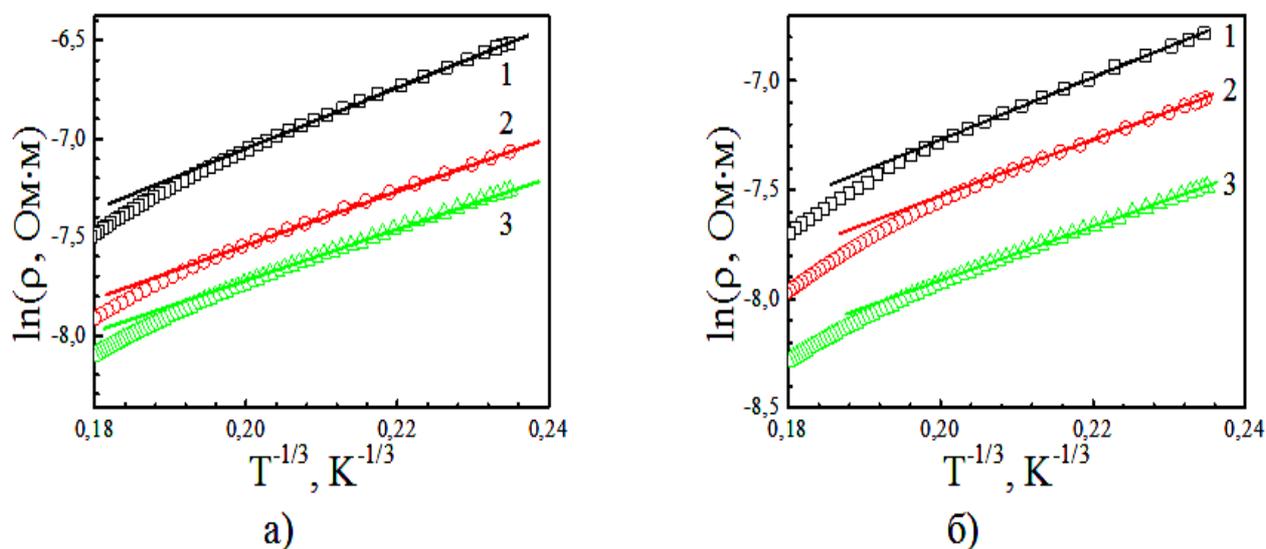


Рис. 6. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления в координатах $\ln(\rho) \sim f(1/T^{1/3})$ многослойных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$, термообработанных в воздушной среде (а) и в вакууме с давлением остаточных газов $P = 4 \cdot 10^{-4}$ Торр (б) при толщине пленок: 1 – 158 нм, 2 – 166 нм, 3 – 175 нм

Как сказано выше, в интервале более высоких температур (200 – 300 К) для синтезированных многослойных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ справедлив степенной закон, (рис. 7). Установленная закономерность позволяет для этого диапазона температур использовать модель неупругого резонансного туннелирования,

согласно которой перенос электрического заряда осуществляется по конечному числу каналов со средним значением локализованных состояний $\langle n \rangle$ и определить их число по методике, разработанной в работах [27, 28]. Согласно модели неупругого резонансного туннелирования, температурная зависимость проводимости в канале, содержащем n локализованных состояний, удовлетворяет степенному закону [29]:

$$\sigma_n = P \left(\frac{\Lambda^2}{\rho_0 c^5} \right)^{(n-1)/(n+1)} \frac{(ga^2 n^2 l)^n T^{\gamma_n} E^{\beta_n}}{al} \exp \left[\frac{-2l}{a(n+1)} \right], \quad (4)$$

где P – коэффициент; Λ – константа деформационного потенциала; ρ_0 – плотность вещества матрицы; c – скорость звука; g – плотность локализованных состояний; a – радиус локализованного состояния; l – среднее расстояние между гранулами; $\gamma_n = n - 2/(n+1)$, $\beta_n = 2n/(n+1)$; E – глубина залегания локализованного состояния в области барьера. При этом, средняя электрическая проводимость по всем границам раздела ZnO-C определяется суммой проводимостей по нескольким каналам:

$$\sigma^{(gr)} = \sum_n \sigma_n. \quad (5)$$

В исследуемой многослойной структуре общая электрическая проводимость многослойной структуры σ определяется туннельной проводимостью между островками углерода (кластерами) по межфазной границе оксид цинка-углерод $\sigma^{(gr)}$ (рис. 1, а), и проводимостью между кластерами. Поскольку электрическая проводимость кластеров значительно выше туннельной проводимости, то в первом приближении можно полагать, что наибольший вклад в общую σ многослойной структуры дает одно слагаемое – σ_n . При этом σ будет иметь степенную зависимость от температуры, которая определяется $\sigma^{(gr)}$ с $n = \langle n \rangle$ – усредненным по всей структуре числом

локализованных состояний в туннельных каналах между кластерами углерода. Температурная зависимость электрической проводимости при этом описывается формулой:

$$\ln \sigma \approx - \left[\frac{2l}{\alpha} \ln \left(\frac{1}{g\alpha l^2 T} \right) \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Аппроксимируя полученные экспериментальные кривые $\sigma(T)$, представленные на рис 7, степенными зависимостями с показателем степени γ и учитывая (4), среднее число локализованных состояний $\langle n \rangle$ между гранулами, принимающих участие в электронном транспорте через гранулированную структуру при данной температуре, было определено как [26]:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{2} \left[\gamma - 1 + (\gamma^2 + 2\gamma + 9)^{1/2} \right]. \quad (7)$$

Поскольку в довольно широком интервале температур 200 - 300 К эти зависимости удовлетворяют степенному закону, то из температурных зависимостей электрического сопротивления можно определить величину степени γ в уравнении (4) и рассчитать среднее число локализованных состояний $\langle n \rangle$ в туннельных каналах между изолированными проводящими кластерами гранул по формуле (7). Результаты расчета показали, что с увеличением толщины пленки среднее число локализованных состояний между соседними кластерами углерода практически не изменяется (табл. 2). Термическая обработка как в воздушной атмосфере, так и в вакууме не изменяет механизм проводимости многослойной структуры в исследуемом диапазоне температур как для пленок, обработанных в воздушной атмосфере (рис. 7а), так и в вакууме (рис. 7б). При этом среднее число локализованных состояний в канале проводимости уменьшается относительно рассчитанных для исходных образцов табл. 2.

Таблица 2

Зависимости среднего числа локализованных состояний для тонких пленок $(\text{ZnO/C})_{25}$ в интервале температур 200 – 300 К

Толщина, нм	Среднее число локализованных состояний между соседними кластерами в канале проводимости		
	Исходные	Термообработанные на воздухе	Термообработанные в вакууме
158	5,53	1,58	1,63
166	5,53	1,65	1,66
175	4,95	1,37	1,42

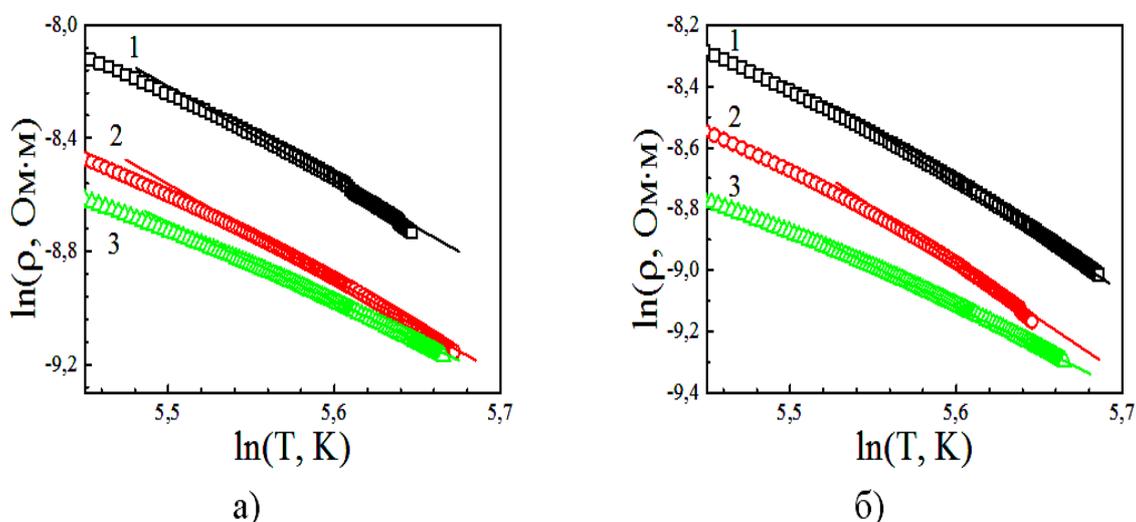


Рис. 7. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления в координатах $\ln(\rho) \sim f(\ln(T))$ многослойных структур $(\text{ZnO/C})_{25}$, термообработанных в воздушной среде (а) и в вакууме с давлением остаточных газов $P = 4 \cdot 10^{-4}$ Торр (б) при толщине пленок: 1 – 158 нм, 2 – 166 нм, 3 – 175 нм

На рис.8а приведены спектры пропускания многослойных структур $(\text{ZnO/C})_{25}$ в исходном состоянии и термообработанных в воздушной среде и в вакууме с давлением остаточных газов $P = 4 \cdot 10^{-4}$ Торр. Полученные образцы многослойных структур обладают достаточно высокой прозрачностью в интервале длин волн $\lambda = 500\text{--}1100$ нм. Отметим, что коэффициент пропускания уменьшается с ростом толщины многослойной структуры.

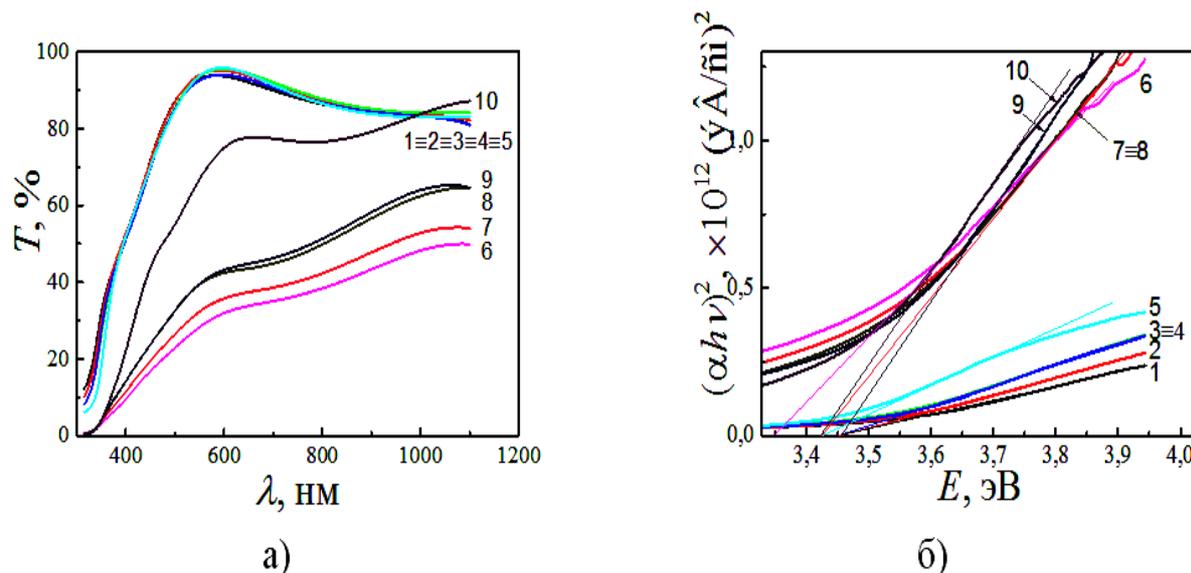


Рис. 8. Спектры оптического пропускания и зависимости $(\alpha hv)^2 \sim f(E)$ тонких пленок ZnO (кривые 1, 2, 3, 4, 5) и многослойных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ толщиной 175 нм (кривые 6, 7, 8, 9, 10): 1, 6 – исходное состояние, термообработанные на воздухе: 2, 7 – $T_{\text{то}} = 200^\circ\text{C}$, 3, 8 – $T_{\text{то}} = 300^\circ\text{C}$, 5, 10 – $T_{\text{то}} = 400^\circ\text{C}$. Кривые 4 и 9 – термообработка при $T_{\text{то}} = 300^\circ\text{C}$ в вакууме тонких пленок ZnO и многослойных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ соответственно

Для установления зонной структуры исследованных пленок экспериментальные спектры оптического пропускания были перестроены в координатах $\alpha^2 = hv$, $\alpha^{1/2} = hv$ и установлено, что многослойные пленки относятся к прямозонным диэлектрикам. Из спектральной зависимости коэффициента поглощения, удовлетворяющего прямозонному, линейной экстраполяцией зависимости $(\alpha hv)^2$ от энергии фотона hv к значению $\alpha = 0$ в области края фундаментального поглощения была определена оптическая ширина запрещенной зоны E_g^{opt} и ее изменение с толщиной пленки и от условий термообработки (рис. 8, б). Анализ зависимости оптической ширины запрещенной зоны E_g^{opt} от толщины пленки гетероструктур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ показал практически линейное увеличение E_g^{opt} с увеличением *толщины*₁ (рис. 9). Полученные значения ширины запрещенной зоны оказываются близкими к значениям, приводимых в литературе для ZnO (~3.2 - 3.41 eV) [30].

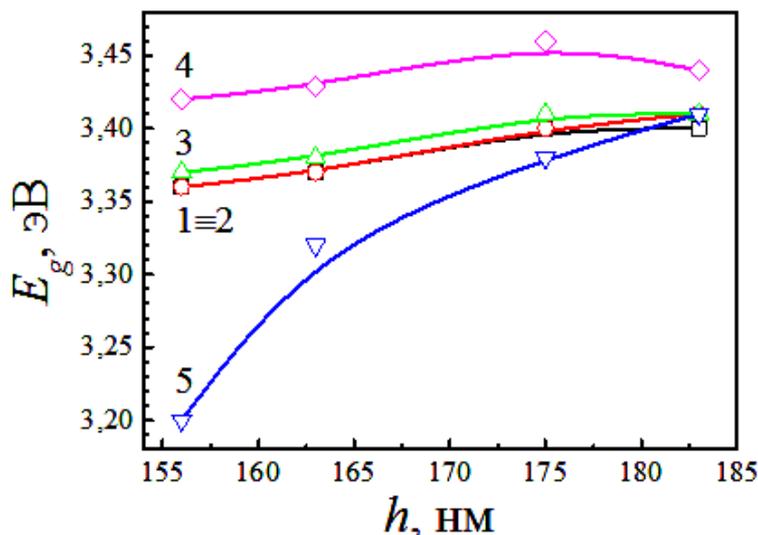


Рис. 9. Зависимость ширины запрещенной зоны от толщины многослойных структур $(\text{ZnO/C})_{25}$, термообработанных на воздухе (1 – исходное состояние, 2 – $T_{\text{то}} = 200^\circ\text{C}$, 3 – $T_{\text{то}} = 300^\circ\text{C}$, 5 – $T_{\text{то}} = 400^\circ\text{C}$) и в вакууме при 4 – $T_{\text{то}} = 300^\circ\text{C}$

Увеличение температуры термообработки в целом сопровождается снижением оптической ширины запрещенной зоны исследованных гетероструктур для всех толщин пленок (рис. 10), что связано с релаксацией неравновесной структуры, сформированной в процессе синтеза.

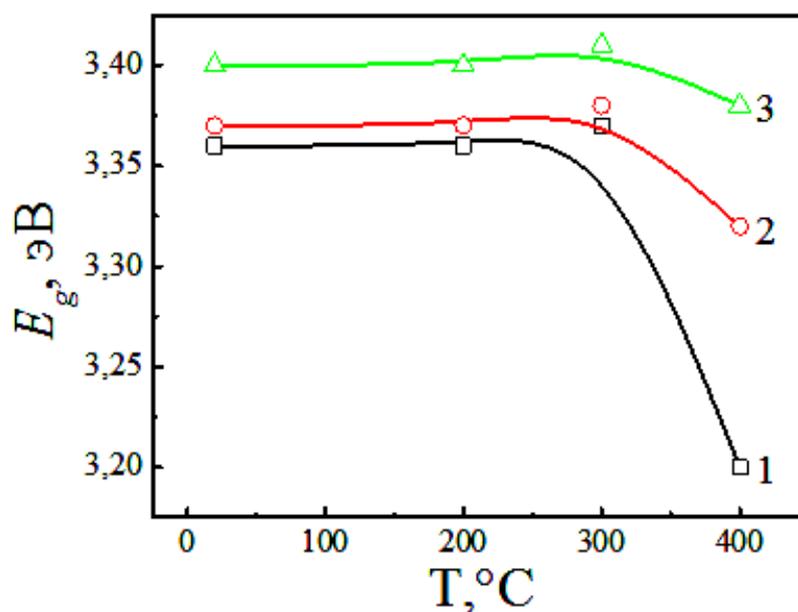


Рис. 10. Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры термообработки на воздухе многослойных структур $(\text{ZnO/C})_{25}$ разной толщины: 1 – 158 нм, 2 – 166 нм, 3 – 175 нм

Заключение. Методом ионно-лучевого распыления синтезированы тонкие пленки $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ толщиной 155-185 нм. Структура тонких пленок $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ – слоистая, при этом слои ZnO – кристаллические, а C – аморфные. Исследованы температурные зависимости электрического сопротивления синтезированных пленок. Установлено, что в области температур 77 – 200 К доминирующим механизмом переноса заряда является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Дальнейшее повышение температуры выше 200 К сопровождается сменой механизма электрической проводимости от закона Мотта $\ln(\sigma) \propto (1/T)^{1/3}$ к степенной зависимости $\ln(\sigma) \propto \ln(T)$, которая наблюдается в интервале температур 200 – 300 К.

Используя модель Мотта, для многослойных структур $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ сделана оценка плотности локализованных состояний на уровне Ферми и ее изменение после термической обработки в воздушной атмосфере и в вакууме. Показано, что термическая обработка в воздушной атмосфере более эффективно снижает плотность локализованных состояний на уровне Ферми по сравнению с термической обработкой в вакууме.

Используя модель неупругого резонансного туннелирования электронов, для многослойных пленок $(\text{ZnO}/\text{C})_{25}$ найдено среднее число локализованных состояний в проводящих каналах по межфазной границе между кластерами углерода, участвующих в электронном транспорте, и их зависимость от температуры изотермических отжигов. Показано, что термическая обработка приводит к существенному снижению среднего числа локализованных состояний в проводящих каналах по межфазной границе между кластерами углерода, участвующих в электронном транспорте.

Исследованы оптические свойства синтезированных пленок. Сделана оценка оптической ширины запрещенной зоны и ее изменение после термической обработки в воздушной атмосфере и вакууме. Установлено, что увеличе-

ние толщины синтезированных пленок сопровождается ростом оптической ширины запрещенной зоны и ее снижением в процессе термической обработки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-48-360010) в плане синтеза термоэлектрических материалов, а также Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FZGM-2020-0007 – по исследованию физических свойств оксидных полупроводников.

Список литературы

1. Марков Л.К. Способ создания просветляющих покрытий для пленок ИТО // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. Вып.2. С. 181-88.
2. Optical and electrical properties of thin-film hetero-structures of the In_2O_3 -ZnO system / O.V. Zhilova [et al.] // Materials Research Express Volume. 2019. V.6. Issue 8. P.086330.
3. Ваганова Ю.В. Осаждение пленок гидроксида цинка с использованием слабых органических оснований // Журнал неорганической химии. 2014. № 2. С. 1-3.
4. Oxygen vacancies: the origin of n-type conductivity in ZnO / L. Liu [et al.] // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 235305.
5. Zinc oxide for electronic, photovoltaic and optoelectronic application / M. Godlewski // Low Temperature Phys. 2010. V. 37. No. 3. P. 235-240.
6. Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors / M. Hjiria [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. 2014. V. 196. P. 413-420.
7. Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition / H. Deng [et al.] // Thin Solid Films. 2004. V. 458. № 1. P. 43-46.
8. Electroless deposition of transparent conducting and (0001)-oriented ZnO films from aqueous solutions / T. Shinagawa [et al.] // Electrochimica Acta. 2007. V. 53. P. 1170-1174.

9. Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy / Y.W. Neo [et al.] // J.Appl.Phys. 2005. V. 98. P. 73-81.

10. Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques / T.Q. Liu [et al.] // J. Mater Science. 1986. V. 21. № 10. P. 3698-3702.

11. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления / В.С. Бураков [и др.] // Ж. техн. физики. 2011. Т. 81. № 2. С. 89-97.

12. Несветаев Д.Г. Импульсное лазерное напыление ZnO наноструктур // Инженерный вестник Дона. 2013. №4.

13. Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик / В.Б. Залесский [и др.] // Physics and chemistry of solidstate. 2005.Т. 6. № 1. P. 44-49.

14. Достанко А.П. Свойства пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидных мишеней // Тез. докл. 10-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». 2013. Минск. С.293-295.

15. Жилин Д.А. УФ фотоприемник на основе наностержней и пленок оксида цинка // Инженерный вестник Дона. 2013. №4.

16. Самофалова Т. В. Осаждение тонких слоев сульфида цинка из тиомочевинных комплексов и их свойства // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 18. № 2. С. 248-255.

17. Локальные электрофизические свойства проводящих пленок ZnO / Н.А. Лашкова [и др.] // Бутлеровские сообщения. 2015. Т.42. №6. С.48-53.

18. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов / А.А. Бобков [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2015.Т. 49.Вып. 10. С. 1402-1406.

19. Направленная самосборка микро- и нанопроводов оксида цинка / И.А. Пронин [и др.] // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 12. С. 45-48.
20. Discovery-based design of transparent conducting oxide films / G.J. Exarhos [et al.] // Thin Solid Films. 2007. V. 515. №. 18. P. 7025.
21. Fortunato E. Transparent conducting oxides for photovoltaics / E. Fortunato [et al.] // MRS Bulletin. 2007. V. 32. Issue. 3. P. 242-247.
22. Transport and magnetic phenomena in ZnO-C thin-film heterostructures/ M.N. Volochaev [et al.] // Superlattices and Microstructures. 2020. Т. 140. С. 106449.
23. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев [и др.] // М.:БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. 352 с.
24. Scherrer P. Nachrichtenvonder Gesellschaftder Wissenschaftenzu Göttingen // Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918.V. 2.P. 98-100.
25. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: в 2 т.; М.: Мир, 1982. Т. 1. 658 с.
26. Свойства элементов: в 2 т.ч. 1. Физические свойства. Справочник. М.: Металлургия, 1978. 900 с.
27. Электрические свойства аморфных гранулированных нанокомпозитов/ Ю.Е. Калинин [и др.] // Перспективные материалы. 2007. №3. С. 41-48.
28. Луцев Л.В. Электронный транспорт в гранулированных пленках аморфного углерода с наночастицами кобальта // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 15. С. 84-89.
29. Глазман Л.И. Неупругое туннелирование через тонкие аморфные пленки // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. Вып. 6. С. 332-343.
30. Granqvist C.G. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications // Thin Solid Films. 2002. V. 411. P. 1-5.

References

1. Markov L.K. A method for creating antireflection coatings for ITO films // *Physics and Technology of Semiconductors*. 2019. V. 53. Issue 2. P. 181-88.
2. Optical and electrical properties of thin-film hetero-structures of the In_2O_3 -ZnO system / O.V. Zhilova [et al.] // *Materials Research Express* Volume. 2019. V.6. Issue 8. P. 086330.
3. Vaganova Yu.V. Deposition of zinc hydroxide films using weak organic bases // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. No. 2. P. 1-3.
4. Oxygen vacancies: the origin of n-type conductivity in ZnO / L. Liu [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. P. 235305.
5. Zinc oxide for electronic, photovoltaic and optoelectronic application / M. Godlewski // *Low Temperature Phys.* 2010. V. 37. No. 3. P. 235-240.
6. Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors / M. Hjiria [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. V. 196. P. 413-420.
7. Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition / H. Deng [et al.] // *Thin Solid Films*. 2004. V. 458. № 1. P. 43-46.
8. Electroless deposition of transparent conducting and (0001)-oriented ZnO films from aqueous solutions / T. Shinagawa [et al.] // *Electrochimica Acta*. 2007. V. 53. P. 1170-1174.
9. Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy / Y.W. Heo [et al.] // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 73-81.
10. Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques / T.Q. Liu [et al.] // *J. Mater Science*. 1986. V. 21. № 10. P. 3698-3702.
11. Morphology and optical properties of zinc oxide nanostructures synthesized by thermal and electric discharge sputtering / V.S. Burakov [et al.] // *Zh. tekhn. physics*. 2011. V. 81. No. 2. P. 89-97.

12. Nesvetaev D.G. Pulsed laser deposition of ZnO nanostructures // Engineering Bulletin of the Don. 2013. No. 4.
13. Preparation of thin films of zinc oxide by reactive magnetron sputtering and study of their electrical and optical characteristics / V.B. Zalessky [et al.] // Physics and chemistry of solid state. 2005. V. 6. No. 1. P. 44-49.
14. Dostanko A.P. Properties of zinc oxide films deposited by ion-beam sputtering of oxide targets. report 10th International Conference «Interaction of radiation with a solid body». 2013. Minsk. P. 293-295.
15. Zhilin D.A. UV photodetector based on nanorods and zinc oxide films // Engineering Bulletin of the Don. 2013. No. 4.
16. Samofalova T.V. Deposition of thin layers of zinc sulfide from thiourea complexes and their properties // Condensed media and interfacial boundaries. T. 18. No. 2. P. 248-255.
17. Local electrophysical properties of conductive ZnO films / N.A. Lashkova [et al.] // Butlerov Communications. 2015. V. 42. No. 6. P. 48-53.
18. Nanostructured materials based on zinc oxide for hetero-structural solar cells / A.A. Bobkov [et al.] // Physics and technology of semiconductors. 2015. V. 49. Issue. 10. P. 1402-1406.
19. Directed self-assembly of micro- and nanowires of zinc oxide / I.A. Pronin [et al.] // Letters to ZhTF. 2019. V. 45. Issue. 12. P. 45-48.
20. Discovery-based design of transparent conducting oxide films / G.J. Exarhos [et al.] // Thin Solid Films. 2007. V. 515. №. 18. P. 7025.
21. Fortunato E. Transparent conducting oxides for photovoltaics / E. Fortunato [et al.] // MRS Bulletin. 2007. V. 32. Issue. 3. P. 242-247.
22. Transport and magnetic phenomena in ZnO-C thin-film heterostructures / M.N. Volochaev [et al.] // Superlattices and Microstructures. 2020. T. 140. C. 106449.
23. Nonlinear phenomena in nano- and microheterogeneous systems / S.A. Gridnev [et al.] // M.: BINOM, Knowledge Laboratory, 2012. 352 p.

24. Scherrer P. Nachrichtenvonder Gesellschaftder Wissenschaftenzu Göttingen // Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. V. 2. P. 98-100.
25. Mott N., Davis E. Electronic processes in non-crystalline substances: in 2 volumes; M.: Mir, 1982. T. 1. 658 p.
26. Properties of elements: in 2 parts. 1. Physical properties. Directory. Moscow: Metallurgy, 1978. 900 p.
27. Electrical properties of amorphous granulated nanocomposites / Yu.E. Kalinin [et al.] // Perspective materials. 2007. No. 3. P. 41-48.
28. Lutsev L.V. Electron transport in granular films of amorphous carbon with cobalt nanoparticles // JTF Letters. 2001. T. 27. Issue. 15. P. 84-89.
29. Glazman L.I. Inelastic tunneling through thin amorphous films // ZhETF. 1988. V. 94. Issue 6. P. 332-343.
30. Granqvist C.G. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications // Thin Solid Films. 2002. V. 411. P. 1-5.

Калинин Юрий Егорович – д-р физ.-мат. наук, профессор, и.о. заведующего кафедрой, профессор кафедры физики твердого тела Воронежского государственного технического университета

Макагонов Владимир Анатольевич – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики Воронежского государственного технического университета

Фошин Вадим Анатольевич – аспирант кафедры физики твердого тела Воронежского государственного технического университета

Каширин Максим Александрович – инженер-исследователь кафедры физики твердого тела Воронежского государственного университета

УДК 691.175.2

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ЛИНОЛЕУМА

А.М. Хорохордин, Е.А. Хорохордина, Д.Т. Матюхин, О.Б. Рудаков*

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

**Адрес для переписки: Хорохордин Алексей Митрофанович,
e-mail: a_horohordin@mail.ru.*

Исследованы физико-механические показатели качества линолеумана основе ПВХ марки «HOLIDAY INDIAN», изготовленного по ТУ 5771-007-97450201-2015. Рассмотрен ряд физических и механических свойств образцов линолеума с применением современного испытательного оборудования Центра коллективного пользования Воронежского государственного технического университета. Показано, что качественный линолеум определяется в первую очередь комплексом физико-механических свойств, в числе которых масса образца стандартизованных размеров, общая толщина, толщина защитного слоя линолеума, а также величина остаточной деформации.

Ключевые слова: линолеум, методы инструментального контроля, физико-механические свойства

PHYSICAL AND MECHANICAL ASSESSMENT OF THE QUALITY OF LINOLEUM

A.M. Khorokhordin, E.A. Khorokhordina, D.T. Matyukhin, O.B. Rudakov*

Воронежский государственный технический университет,

**Corresponding author: Khorokhordin Aleksey Mitrophanovich,
e-mail: a_horokhordin@mail.ru*

The physical and mechanical quality indicators of linoleum based on PVC of the «HOLIDAY INDIAN» brand, manufactured according to TU 5771-007-97450201-2015, were investigated. A number of physical and mechanical properties of linoleum samples with the use of modern testing equipment of the Center for Collective Use of the Voronezh State Technical University are considered. It is shown that high-quality linoleum is determined primarily by a complex of physical and mechanical properties, including the mass of the sample of standardized dimensions, the total thickness, the thickness of the protective layer of linoleum, as well as the amount of residual deformation.

Keywords: *linoleum, methods of instrumental control, physical and mechanical properties*

Введение. Линолеум на основе ПВХ является напольным отделочным материалов широко применяемым как в жилых, так и в промышленных помещениях. Современный ПВХ-линолеум имеет высокую износостойкость, влагоустойчив, так же имеет хорошие показатели теплоизоляции и звукоизоляции, достаточно прост в уходе, способен выдерживать высокие механические нагрузки [1,2].

В настоящее время регламентирует производство и реализацию различных видов линолеума ГОСТ 7251-2016 «Межгосударственный стандарт линолеум поливинилхлоридный на тканой и нетканой подоснове. Технические условия». Этот стандарт распространяется на ПВХ-линолеум на тканой и нетканой подоснове, который производится промазным или контактно-промазным способом [3].

Рынок линолеума растет и развивается, на ряду с отечественными производителями есть и производители других стран [2]. Так как с каждым годом ассортимент продукции становится все больше и больше, увеличилась и доля подделок качественного линолеума. Таким образом, актуальной задачей явля-

ется контроль качества линолеума перед его использованием, так как при строительстве и отделке помещений низкокачественной продукцией есть риск негативного влияния на здоровье потребителей (некачественный линолеум легко истирается, выделяя микро- и нанопластик, экотоксиканты - летучие низкомолекулярные добавки и продукты деструкции исходного полимера [6-8]).

Целью настоящей работы является апробация инструментальных методик контроля физико-механических показателей линолеума для контроля качества линолеума и выявления бракованных партий.

Экспериментальная часть

В качестве объекта испытаний представлен образцы линолеума марки «HOLIDAY INDIAN», изготовленного по ТУ 5771-007-97450201-2015 в виде отрезков размером 1700×2300 мм [4].

В ходе определения параметров качества образцов линолеума были выполнены следующие испытания: определение массы образцов линолеума стандартизованных размеров, определение общей толщины линолеума, определение толщины защитного слоя линолеума и определение остаточной деформации. Образцы для испытаний готовили в соответствии с требованиями ГОСТ 11529-2016 (рис. 1) шириной 50 ± 1 мм, длиной 50 ± 1 мм и образцы для испытаний в соответствии с требованиями ТУ 5771-007-97450201-2015 диаметром 11,3 мм (рис. 2) [5].



Рис. 1. Образцы линолеума марки «HOLIDAY INDIAN» для испытаний в соответствии с требованиями [5]



Рис. 2. Образцы линолеума марки «HOLIDAY INDIAN» для испытаний в соответствии с требованиями [4]

Определение массы линолеума ($\text{г}/\text{см}^2$). Подготовленные образцы линолеума взвешивали на весах неавтоматического действия HR-100AG, после чего брали среднее значение.

Определение общей толщины линолеума (мм) производили с помощью толщиномера индикаторного ТР 0-25 с диаметром пятки и наконечника 16 мм. Измерения подготовленных образцов производили по торцевому срезу. За толщину материала принимали среднее арифметическое значение измерений, которое не должно отличаться от нормы, указанной в нормативных документах и технической документации.

Определение толщины защитного слоя линолеума. Толщину защитного слоя линолеума определяли с помощью настольного сканирующего микроскопа Phenom XL модель PW-100-018 с высокой аналитической способностью 101 нм – 100 мкм и максимальным разрешением 6 нм, скорость считывания 300000 имп./сек. Допускается размер образца 70×70 мм и высотой до 40 мм. Оптическая камера автоматически создает изображение с высоким разрешением для навигации по образцу. Оптическое увеличение 20 - 134 \times . Диапазон увеличения СЭМ 160 – 250 000 \times . Ускоряющее напряжение: регулируемый диапазон от 4,8 кВ до 20,5 кВ с предустановками на 5кВ, 10кВ и 15 кВ.

На рис. 3,4 представлены фотообщего вида и фото измерений толщины.

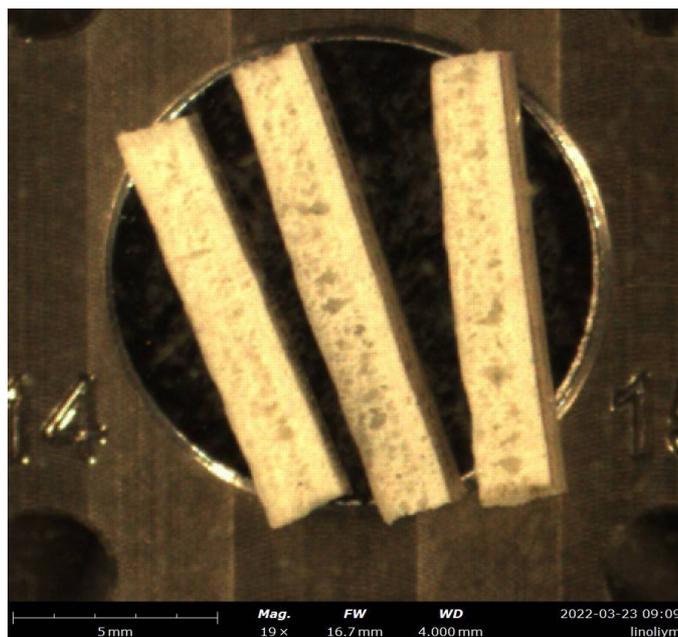


Рис. 3. Общий вид образцов определения толщины защитного слоя линолеума

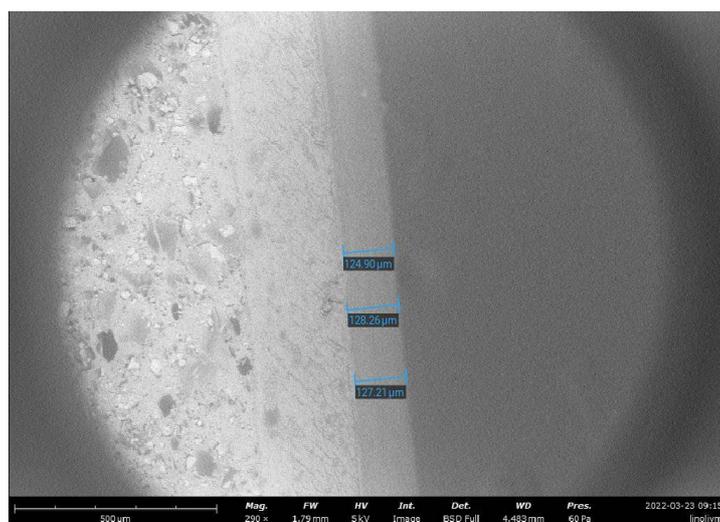


Рис. 4. Измерение толщины защитного слоя линолеума образца 1

Определение остаточной деформации. Остаточную деформацию при вдавливании индентора под нагрузкой 1000 Н измеряли с помощью системы Instron 5982, толщиномером индикаторным ТР 0-25 часового типа торговой марки «Калиброн». На рис. 5-8 представлена последовательность испытаний.



Рис. 5. Измерение остаточной деформации образцов линолеума, изготовленных по требованиям ГОСТ 11529-2016



Рис. 6. Измерение остаточной деформации образцов линолеума, подготовленных по требованиям ТУ[4]

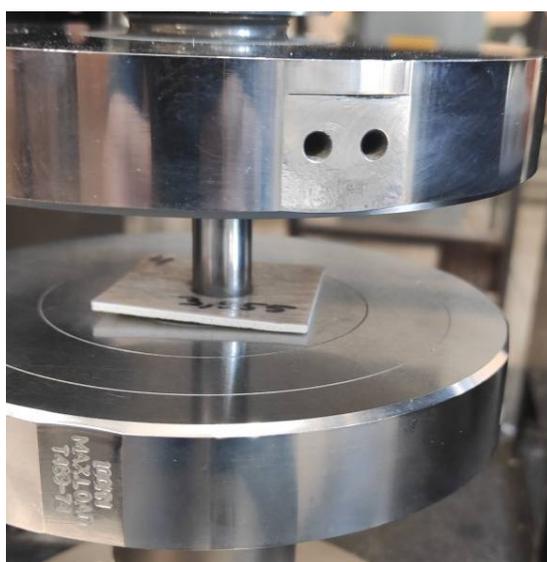


Рис. 7. Испытания по определению остаточной деформации образцов линолеума

на приборе Instron 5982



Рис. 8. Испытания по определению остаточной деформации образцов линолеума толщиномером индикаторным часового типа марки «Калиброн»

Результаты и их обсуждение

Результаты определения геометрии и массы образцов по ГОСТ и ТУ представлены в табл. 1 и 2. Фактическая масса линолеума из расчета на 1 м^2 составляет 1576 г/м^2 у образцов линолеума вырезанных по требованиям ГОСТ 11529-2016 с размерами $50 \times 50 \text{ мм}$ и 1551 г/м^2 у образцов линолеума вырезанных по требованиям ТУ 5771-007-97450201-2015 с диаметром $11,3 \text{ мм}$. Данные значения не противоречат требованиям ТУ 5771-007-97450201-2015 составляющим 1650 г/м^2 , ввиду наличия допуска $\pm 165 \text{ г/м}^2$.

Результаты определения общей толщины линолеума представлены в таблицах 3 и 4. Таким образом, фактическая общая толщина исследуемого линолеума составляет $2,24 \text{ мм}$, что не соответствует требованиям ТУ 5771-007-97450201-2015 с регламентируемым значением $2,6 \pm 0,2 \text{ мм}$.

Результаты определения толщины защитного слоя линолеума марки «HOLIDAY INDIAN» по ТУ 5771-007-97450201-2015 представлены в табл. 5.

Таблица 1

Результаты определения геометрии и массы образцов линолеума по ГОСТ [5]

№ образца	Ширина, мм	Длина, мм	Толщина, мм	Масса, г	Масса, г/м ²
1	50,1	49,3	2,1	3,86	1563
2	50,5	50	2,2	3,933	1558
3	50	49	2,2	3,926	1602
4	50	50,3	2,2	3,955	1573
5	50	50,1	2,2	3,987	1592
6	50,5	50,1	2,1	4,017	1588
7	50,5	50,1	2,2	3,999	1581
8	Отбракован в виду наличия следов клея на тыльной стороне				
9	49,2	50	2,2	3,885	1579
10	Отбракован в виду наличия следов клея на тыльной стороне				
11	50	50	2,15	3,918	1567
12	50	50	2,2	3,893	1557
13	Отбракован в виду наличия следов клея на тыльной стороне				
14	50	49	2,2	3,888	1587
15	50	50	2,2	3,899	1560
16	50,3	50	2,2	3,963	1576
17	50,1	50,5	2,2	4,022	1590
18	49,9	50,1	2,15	3,963	1585
19	50,5	50,5	2,2	4,019	1576
20	50,1	49,3	2,1	3,86	1563
Среднее значение					1576

Таблица 2

Результаты определения геометрии и массы образцов линолеума по ТУ [4]

№ образца	Диаметр, мм	Толщина, мм	Масса, г	Масса, г/м ²
1	11,1	2,3	14,804	1531
2	11,1	2,2	14,912	1542
3	11,1	2,2	15,066	1558
4	11,1	2,2	15,068	1558
5	11,1	2,2	14,829	1533
6	11,1	2,3	15,111	1562
7	11,1	2,3	15,193	1571
Среднее значение				1551
Требования ТУ				1650±165 г/м ²

Таблица 3

Результаты определения общей толщины линолеума марки «HOLIDAY INDIAN» для образцов с размерами 50x50 мм в соответствии с требованиями ГОСТ 11529-2016

№ измерения	№ образца	Фактическая толщина линолеума, мм
1	1	2,1
2	2	2,2
3	3	2,2
4	4	2,2
5	5	2,2
6	6	2,1
7	7	2,2
8	9	2,2
9	11	2,15
10	12	2,2
Среднее значение		2,17
Требования ТУ 5771-007-97450201-2015		2,6±0,2 мм

Таблица 4

Результаты определения общей толщины линолеума марки: «HOLIDAY INDIAN» для образцов диаметром 11,3мм в соответствии с требованиями ТУ 5771-007-97450201-2015

№ измерения	№ образца	Фактическая толщина линолеума, мм
1	1	2,3
2	2	2,2
3	3	2,2
4	4	2,2
5	5	2,2
6	6	2,3
7	7	2,3
Среднее значение		2,24
Требования ТУ 5771-007-97450201-2015		2,6±0,2 мм

На основании проведенных испытаний, мы определили, что фактическая толщина защитного слоя линолеума марки: «HOLIDAY INDIAN» составляет 0,11 мм, что не соответствует требованиям ТУ 5771-007-97450201-2015 с регламентируемым значением 0,25 мм.

Результаты определения остаточной деформации представлены в табл. 6.

Таблица 5

Результаты определения толщины защитного слоя линолеума
марки: «HOLIDAY INDIAN» по ТУ 5771-007-97450201-2015

№ измерения	Толщина защитного слоя линолеума, мм (мкм)
1	0,125 мм (124,90 мкм)
2	0,128 мм (128,26 мкм)
3	0,127 мм (127,21 мкм)
4	0,107 мм (106,64 мкм)
5	0,108 мм (108,57 мкм)
6	0,104 мм (104,63 мкм)
7	0,084 мм (83,92 мкм)
8	0,095 мм (94,51 мкм)
9	0,095 мм (94,69 мкм)
Среднее значение	0,11 мм (108,15 мкм)
Требования ТУ	0,25 мм (250 мкм)

Таблица 6

Результаты определения остаточной деформации линолеума

№ образца	Начальная толщина, мм	Остаточная деформация после снятия нагрузки 1000Н, мм.	Остаточная деформация после выдержки в течении 5 мин после снятия нагрузки 1000Н, мм., мм.
1ГОСТ	2,2	1,2	1,8
2ГОСТ	2,25	1,2	1,6
3ГОСТ	2,2	1,2	1,7
Среднее значение для образцов размером 50x50 мм изготовленных по требованиям-ГОСТ 11529-2016	2,22	1,2	1,7
1ТУ	2,15	1,2	1,65
2ТУ	2,32	1,2	1,62
3ТУ	2,28	1,2	1,65
Среднее значение для образцов диаметром 11,3 мм изготовленных по требованиям ТУ 5771-007-97450201-2015	2,25	1,2	1,64
Абсолютная остаточная деформация, мм.		2,32	-
Требования ТУ 5771-007-97450201-2015		2,28	-

На основании проведенных испытаний, было установлено, что фактическая остаточная деформация линолеума после снятия нагрузки 1000Н, мм, составляет 1,02 мм и 1,05 мм, что не соответствует требованиям ТУ 5771-007-97450201-2015 с регламентируемым значением 0,9 мм.

Заключение. По результатам испытаний образцы линолеума марки «HOLIDAY INDIAN» признаны не соответствующими требованиям ТУ 5771-007-97450201-2015. Таким образом, применение комплекса инструментальных испытаний в аккредитованных лабораториях позволяет по физико-механическим показателям установить качество линолеума и выявить бракованную или фальсифицированную строительную продукцию.

Список литературы

1. Попов Л.Н. Строительные материалы и изделия. М.: ГУП, 2010. 384с.
2. Готлиб Е.М. ПВХ-линолеум. Классификация, способы производства, анализ рынка, рецептуры, свойства / Е.М. Готлиб, Р.В. Кожевников, Д.Ф. Садыкова. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2015. 136 с.
3. ГОСТ 7251-2016. Межгосударственный стандарт линолеум поливинилхлоридный на тканой и нетканой подоснове. Технические условия.
4. ТУ 5771-007-97450201-2015. ПВХ линолеум.
5. ГОСТ 11529-2016. Материалы поливинилхлоридные для полов. Методы контроля.
6. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Микропластик – злободневная проблема загрязнения пищевой продукции // *Переработка молока*. 2020. №1. с.32-35. DOI: 10.33465.2222-5455-2020-01-32-34.
7. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Наночастицы из пластика – актуальный контаминант пищевой продукции // *Мясные технологии*. 2019. №10. С.36-39. DOI: 10.33465/2308-2941-2019-10- 48-51.

8. Рудаков О.Б. Хроматографический анализ строительных материалов // Аналитика, №6, 2017. С. 67-73, DOI: 10.22184/2227-572X.2017.37.6.64.73.

References

1. Popov L.N. Building materials and products. M.: SUE, 2010. 384 p. (In Russian).

2. Gottlieb E.M. PVC linoleum. Classification, production methods, market analysis, formulations, properties / E.M. Gottlieb, R.V. Kozhevnikov, D.F. Sadykova. Kazan: Kazan National Research Technological University, 2015. 136 p. (In Russian).

3. GOST 7251-2016. Interstate standard polyvinyl chloride linoleum on a woven and non-woven substrate. Technical conditions(In Russian).

4. TU 5771-007-97450201-2015. PVC linoleum(In Russian).

5. GOST 11529-2016. Polyvinyl chloride materials for floors. Methods of control(In Russian).

6. Rudakov O.B., Rudakova L.V. Microplastic – a topical problem of food contamination // Milk processing. 2020. No. 1. P.32-35. DOI: 10.33465.2222-5455-2020-01-32-34. (In Russian).

7. Rudakov O.B., Rudakova L.V. Nanoparticles made of plastic – an actual contaminant of food products // Meat technologies. 2019. No. 10. P.36-39. DOI: 10.33465/2308-2941-2019-10- 48-51(In Russian).

8. Rudakov O.B. Chromatographic analysis of building materials // Analytica, No.6, 2017. P. 67-73, DOI: 10.22184/2227-572X.2017.37.6.64.73 (In Russian).

Хорохордин Алексей Митрофанович – начальник Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета

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

Матюхин Данила Тарасович – студент группы БХТ-201, факультета радиотехники и электроники Воронежского государственного технического университета

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

УДК 699.81:624.011.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.Ф. Бойматов, Ф.Ф. Хошимова, В.Я. Манохин*

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

**Адрес для переписки: Бойматов Ойбекжон Фахридинович,
e-mail: feruza-boymatova@mail.ru*

Работа основана на теоретическом, экспериментальном и расчётном исследованиях огнестойкости строительных конструкций из полимерных материалов. В работе рассмотрены предел огнестойкости деревянной балки, совмещённой с каутоном, физико-механические свойства строительных материалов на основе жидких каучуков и разработан новый композиционный материал пониженной горючести [1-2]. Испытания проводились в центре коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ с использованием следующих приборов: универсальной напольной гидравлической испытательной системы 600KN фирмы INSTRON (США), комплекса оборудования контроля напряженно-деформированного и технического состояния конструкций и их элементов (Германия).

Ключевые слова: деревянные конструкции, полимерные композиты, прочность, огнестойкость

RESEARCH OF FIRE RESISTANCE OF BUILDING STRUCTURES FROM POLYMERIC MATERIALS

O.F. Boimatov, F.F. Khoshimova, V.Ya. Manokhin*

Voronezh State Technical University,

Russian Federation, 394006, Voronezh, st. 20th anniversary of October, 84

** Corresponding author: Boymatov Oybekjon Fakhridinovich,*

e-mail: feruza-boymatova@mail.ru

The work is based on theoretical, experimental and computational studies of the fire resistance of building structures made of polymer materials. The paper considers the fire resistance limit of a wooden beam combined with kauton, the physical and mechanical properties of building materials based on liquid rubbers and a new composite material with reduced flammability has been developed [1-2]. The tests were carried out at the Center for collective use named after Prof. Yu.M. Borisov VSTU using the following devices: universal floor hydraulic testing system 600KN by INSTRON (USA), a set of equipment for monitoring the stress-strain and technical condition of structures and their elements (Germany).

Keywords: *wooden structures, polymer composites, strength, fire resistance*

Введение. Актуальность данной работы заключается в том, что ранее не были изучены предел огнестойкости дерево-каутонных конструкций и показатели их пожарной опасности, усадки и коэффициента теплопроводности.

Научную новизну работы составляют:

- новый способ повышения пожаростойкости деревянной балки с применением жидкого каучука;
- результаты экспериментальных исследований средней предельной деформации каутона и его свойств, а также применение его вместе с деревянной балкой.

Практическая значимость двух связующих (каутона и деревянной балки) заключается в повышении огнестойкости соединения, обеспечивающая защиту от агрессивных воздействий среды при повышенных температурах.

Задача исследования заключается в:

- теоретическом исследовании огнестойкости каутона и изучение его физико-механических свойств;

- получении экспериментальных данных армированных дерево-каучуновых мостовых брусьев при статических нагрузках.

Применяемые материалы, технология изготовления образцов и методики исследования физико-механических и теплофизических характеристик каутонов.

Каутон – современный коррозионностойкий полимерный материал на основе жидкого каучука, не имеющая отечественных и зарубежных аналогов и обладающий уникальными свойствами показанные на рис. 1.



Рис. 1. Преимущества использования каутона

Для изготовления дерево-каучуновых армированных составных мостовых брусьев были использованы следующие материалы:

- древесина - сосна I сорта.;
- каутон [6,7];
- арматура класса А-500 и В500 [3].

В работе были использованы следующие материалы:

- Каучук цис-бутадиеновый низкомолекулярный СКДН-Н, в соответствии ТУ 38.103515-2005;
- Техническая сера (в соответствии ГОСТ 127-76Е);
- Тиурам-Д (ускоритель вулканизации);
- Цинковые белила М-1 (в соответствии ГОСТ 10262-73);

- Оксид кальция CaO;
 - Цемент М500;
 - Продольная арматура класса А500С диаметром 12 мм (ГОСТ Р 52544-06) и поперечная класса В-500 диаметром 6 мм;
 - Песок, удовлетворяющий требованиям [8,9];
- Физические свойства песка приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства песка

Заполнитель	Плотность, г\см ³	Насыпная плотность, г\см ³	Удельная поверхность, см ² \г	Размер фракции, мм	Пустотность, %
Кварцевый песок	2,65	1,61	44	0,8-2,0	39,1

Алгоритм расчета предела огнестойкости дерево-каутонновых конструкций, опирающихся на две точки, представлена на рис. 2.

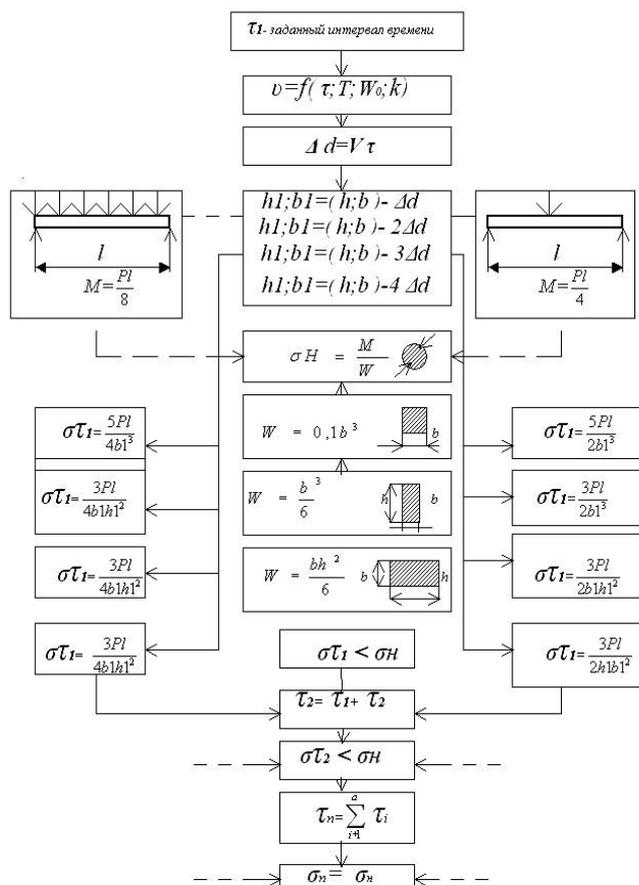


Рис. 2. Алгоритм расчёта огнестойкости дерево-каутонновых конструкций

Для испытания огнестойкости существуют различные методы в соответствии стандарту СЭВ 1000-78. Данный алгоритм на рис. 2 является упрощённым вариантом для расчёта оценки предела огнестойкости.

Заготовки для экспериментального исследования:

- Образцы для испытания дерево-каучуновых армированных составных мостовых брусьев (рис. 3).
- Образцы для получения расчетной характеристики каучона (рис. 4).



Рис. 3. Общий вид дерево-каучунового армированного составного мостового бруса



Рис. 4. Образцы для получения расчетной характеристики каучона

Каучоновая смесь представляла собой связующее на основе жидкого каучука марки СКДН-Н.

**Методика испытаний дерево-каучунового армированного
составного мостового бруса при кратковременном действии нагрузок**

Схема нагружения и расстановка приборов (рис. 5 и 6) соответствовали условиям испытаний. Величина нагрузки на каждый из двух одновременно нагруженных брусьев составляла 37,38 кН и определялась при тарировке рычажных установок второго рода с помощью образцового динамометра ДОСМ-3-5. Загружение образца производится ступенями. Величина ступени составляет $0,25 \cdot P_{\text{испытательной}}$.

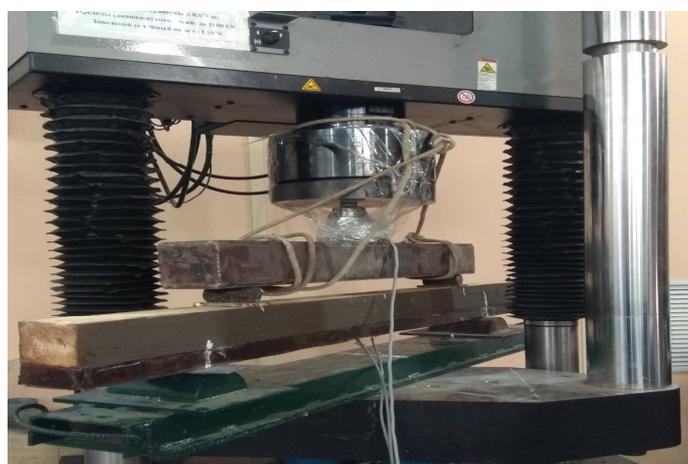


Рис. 5. Схема нагружения дерево-каучунового армированного составного мостового бруса

Максимальные величины прогибов составили 8,37 мм при нагрузке 48,00 кН.



Рис. 6. Схема испытания каучон бетонного образца для получения деформации

Для получения расчетных характеристик каутона изготавливали призматические образцы размерами ребро 40мм×40мм×160 мм [10]. Испытали их на прочность при сжатии. Построили график зависимости напряжения от деформации (рис. 7 и 8).

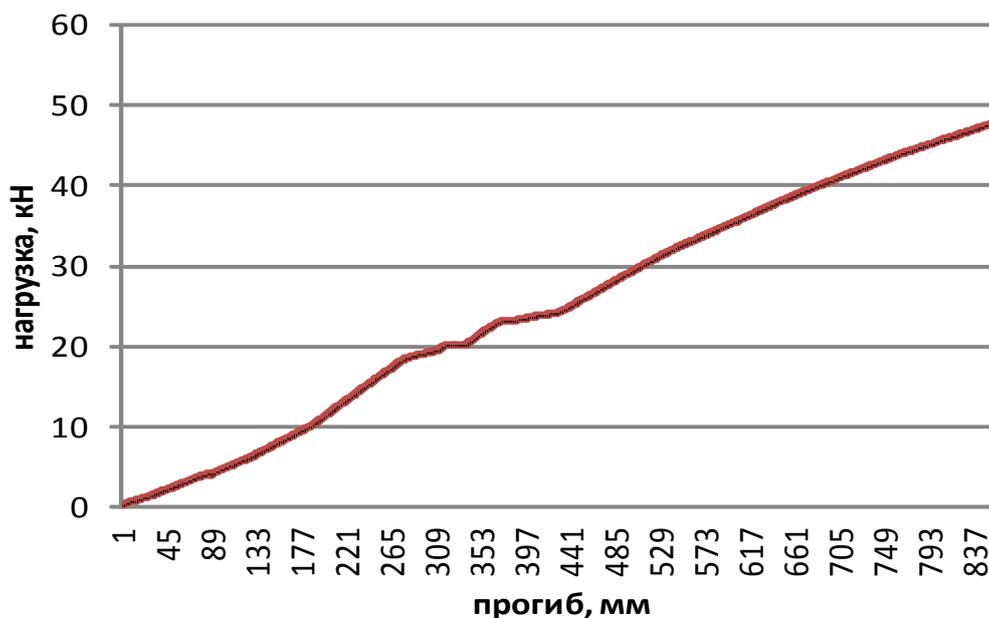


Рис. 7. График зависимости нагрузки от прогиба

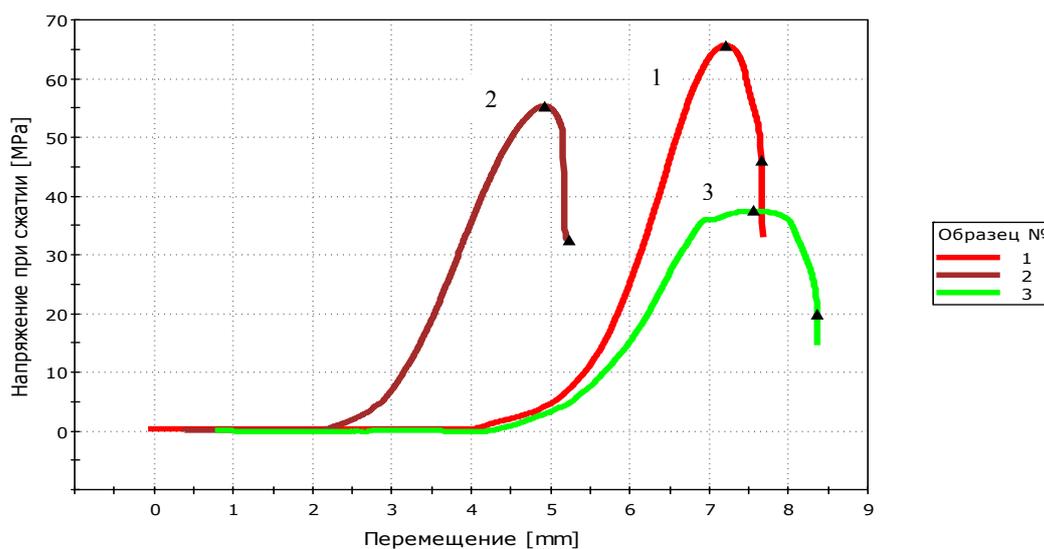


Рис. 8. График зависимости напряжения от деформации

Заключение. Подводя итоги, можно сказать, что в результате впервые получены экспериментальные данные о работоспособности дерево-каутоновых

армированных составных мостовых брусьев и разработана оптимальная методика экспериментальных исследований нашего образца. Такое армирование деревянного бруса позволило обеспечить конструкцию более высокими прочностными характеристиками, а также повышает огнестойкость.

Это исследование было поддержано Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 20-38-70143. Экспериментальные исследования проводились с использованием средств Коллективного исследовательского центра имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета, который частично поддерживается Министерством науки и образования Российской Федерации, Проект № 2021-2296-512-0001-060.

Список литературы

1. СП 2.13130.2012 «Системы противопожарной защиты. Обеспечение огнестойкости объектов защиты».
2. СНиП 21.01-97 «Пожарная безопасность общественных зданий и сооружений».
3. Борисов, Ю.М. Влияние дисперсности, количества и вида наполнителя на прочность каутона, основанного на низкомолекулярном каучуке / Ю.М. Борисов, Т.В. Макарова // Проблемы строительного и дорожного комплексов: Материалы международной научно-технической конференции. Брянск: БГИТА, 1998. С. 85-87.
4. Грушевский Б.В., Котов Н.Л., Сидорук В.И., Токарев В.Г., Шурин Е.Т. Пожарная профилактика в строительстве: Учебник для пожарно-технических училищ МВД СССР. М.: Стройиздат, 1988. 368с., ил.
5. Косов И.И. Применение древесины в качестве конструкционного материала в XXI веке. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primeneniya-drevesiny-v-kachestve-konstruksionnogo-materiala-v-xxi-veke> (дата обращения: 10.04.2020).
6. Пособие по определению пределов огнестойкости конструкций, пределов распространения огня по конструкциям и групп возгораемости материалов (к СНиП II-2-80), ЦНИИСК им. Кучеренко. М.: Стройиздат, 1985. 56 с

7. Платонов А.П. Полимерные материалы в дорожном и аэродромном строительстве. М.: Транспорт, 1994. 156с. ISBN 5-277-01645-7: 3800-00.

8. Заикин, А.Е. Полимерные композиционные материалы: учебное пособие / А. Е. Заикин. - Полимерные композиционные материалы ; Весь срок охраны авторского права. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. 292 с. Текст. Весь срок охраны авторского права. - ISBN 978-5-7882-2429-9. URL: <http://www.iprbookshop.ru/95010.html>

9. Шелегов В.Г., Кузнецов Н.А. Строительные конструкции. Справочное пособие по дисциплине «Здания, сооружения и их устойчивость при пожаре» – Иркутск.: ВСИ МВД России, 2001. 73 с.

10. Corradi M. Bond Strength of Composite CFRP Reinforcing Bars in Timber / M. Corradi, L. Righetti, A. Borri // URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5455648> (дата обращения 27.09.2017).

11. Gintoff V. CLT and the future of wood: The timber revolution comes to industrial architecture / V. Gintoff URL: <https://www.archdaily.com/782264/clt-crosslaminated-timber-and-the-future-of-wood-the-timber-revolution-comes-to-industrial-architecture> (дата обращения 15.08.2017).

References

1. SP 2.13130.2012 «Fire protection systems. Ensuring the fire resistance of objects of protection».

2. SNiP 21.01-97 «Fire safety of public buildings and structures».

3. Borisov Yu.M. Influence of dispersity, amount and type of filler on the strength of cautions based on low molecular weight rubber / Yu.M.Borisov, T.V. Makarova // Problems of construction and road complexes: Proceedings of the international scientific and technical conference. Bryansk: BGITA, 1998. P. 85-87.

4. Grushevsky B.V., Kotov N.L., Sidoruk V.I., Tokarev V.G., Shurin E.T. Fire prevention in construction: A textbook for fire-technical schools of the Ministry of Internal Affairs of the USSR. М.: Stroyizdat, 1988. 368s., Ill.

5. Kosov II Application of wood as a structural material in the XXI century. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primeneniya-drevesiny-v-kachestve-konstruktsionnogo-materiala-v-xxi-veke> (Date of access: 04/10/2020).

6. Manual for determining the fire resistance limits of structures, the limits of fire propagation along structures and the flammability groups of materials (to SNiP II-2-80), TsNIISK im. Kucherenko. M.: Stroyizdat, 1985. 56 p.

7. Platonov A.P. Polymeric materials in road and airfield construction. M.: Transport, 1994. 156p. ISBN 5-277-01645-7: 3800-00.

8. Zaikin A.E. Polymer composite materials: textbook / A.E. Zaikin. Polymer composite materials; The entire term of copyright protection. - Kazan: Kazan National Research Technological University, 2018. - 292 p. Text. The entire term of copyright protection. ISBN 978-5-7882-2429-9. URL: <http://www.iprbookshop.ru/95010.html>.

9. Shelegov V.G., Kuznetsov N.A. Building construction. Reference manual on the discipline «Buildings, structures and their stability in case of fire». Irkutsk.: VSI Ministry of Internal Affairs of Russia, 2001. 73 p.

10. Corradi, M. Bond Strength of Composite CFRP Reinforcing Bars in Timber / M. Corradi, L. Righetti, A. Borri // URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5455648> (accessed 27.09.2017).

11. Gintoff V. CLT and the future of wood: The timber revolution comes to industrial architecture / V. Gintoff URL: <https://www.archdaily.com/782264/clt-crosslaminated-timber-and-the-future-of-wood-the-timber-revolution-comes-to-industrialarchitecture> (Accessed 08/15/2017).

Бойматов Ойбекжон Фахридинович – аспирант кафедры техносферной и пожарной безопасности Воронежского государственного технического университета

Хошимова Феруза Фахридиновна – аспирант кафедры строительных конструкций, оснований и фундаментов Воронежского государственного технического университета

Манохин Вячеслав Яковлевич – д-р техн. наук, профессор кафедры техносферной и пожарной безопасности Воронежского государственного технического университета

ИСТОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

УДК 543.544

**ХРОМАТОГРАФИЯ И МЫ.
К 150-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ М.С. ЦВЕТА**

О.Б. Рудаков^{1}, Е.В. Рыбакова²*

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

*²Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН,
Российская Федерация, 125315, г. Москва, ул. Балтийская, д.14*

**Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, e-mail: robi57@mail.ru*

В связи со 150-летием со дня рождения Цвета Михаила Семеновича рассмотрено его становление как ученого и современное признание его заслуг в мировой науке. В обзоре научного наследия М.С. Цвета отражены основные идеи создателя хроматографии, получившие развитие его последователями, представлены ключевые достижения хроматографии за последние десятилетия.

Ключевые слова: Цвет Михаил Семенович, хроматография, методы разделения, хроматографические школы

**CHROMATOGRAPHY AND WE.
TO THE 150-TH ANNIVERSARY OF THE BIRTH OF M.S. TSVETOV**

О.В. Rudakov^{1}, E.V. Rybakova²*

¹*Voronezh State Technical University,*

Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letia Oktiabria, 84

²*Institute of the History of Natural Science and Technology named after S.I. Vavilov,*

Russian Federation, 125315, Moscow, Baltyiskayastr, 14

** Corresponding author: Oleg Borisovich Rudakov, e-mail: robi57@mail.ru*

In connection with the 150th anniversary of the birth of Mikhail Semyonovich Tsvet, his formation as a scientist and the modern recognition of his merits in world science are considered. The review of the scientific heritage of M.S. Tsvet reflects the main ideas of the creator of chromatography, which were developed by his followers, and presents the key achievements of chromatography over the past decades.

Keywords: *Mikhail Semyonovich Tsvet, chromatography, separation methods, chromatographic schools*

Химики г. Воронежа и других городов, в которых созданы и развиваются хроматографические научные школы (Москва, Санкт-Петербург, Дзержинск, Казань, Краснодар, Нижний Новгород, Новосибирск, Орел, Самара, Саратов, Тамбов и др.) в этом году отмечают 150-летие со дня рождения первооткрывателя хроматографии Михаила Семеновича Цвета. В Воронежском госуниверситете 11-12 мая прошла Всероссийская школа-семинар «Сорбция и хроматография» с международным участием, приуроченная к юбилейной дате. Напомним некоторые доклады. Профессор Шапошник Владимир Алексеевич (Воронежский государственный университет) сделал пленарный доклад «Михаил Семенович Цвет от рождения до признания», профессор Платонов Игорь Артемьевич (Самарский университет) рассказал о хроматографических династиях в Самарской области. Ранее в статьях [1-3] были представлены достижения воронежской научной школы и вклад воронежских ученых в развитие хроматографии и ионного обмена, в 2-томной коллективной монографии «Наследие М.С. Цвета в трудах воронежских химиков» [4] также дана хроника становле-

ния научной школы хроматографии и ионного обмена и сопутствующих направлений науки и технической практики в развернутом плане не только в Воронежском университете, но и в других вузах Воронежа. Представлены совместные исследования воронежских химиков с учеными из МГУ, РАН и других научных организаций, приведены результаты многолетних научных исследований и современных достижений ученых, работающих в области хроматографии, ионного обмена и сопутствующих процессов разделения и концентрирования. Показано, как важно сохранять традиции и развивать перспективные новые научные направления, готовить квалифицированных специалистов, достойно продолжающих дело великих российских ученых, таких как Михаил Семенович Цвет.



Михаил Семёнович Цвет
(родился 14 мая 1872, г. Асти, Италия – умер 26 июня 1919, г. Воронеж, Россия)

Михаил Семёнович Цвет (см. рисунок) выдающийся ученый XX века, русский ботаник-физиолог и биохимик растений, создатель метода хромато-

графии. Днем рождения хроматографии считается 21 марта 1903 года. Михаил Семенович Цвет, в то время работавший в должности ассистента кафедры анатомии и физиологии растений Варшавского университета, прочитал научный доклад «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биологическому анализу» (Труды Варшавского общества естествоиспытателей. Отд. биологии. 1903. Т. 14. С. 1-20). Эксперименты в области адсорбции привели его в итоге к открытию хроматографии. Публикация, в которой Цвет М.С. подробно описал новый метод, вышла в 1906 г. «Как лучи света в спектре, в столбике углекислого кальция закономерно располагаются различные компоненты смеси пигментов, давая возможность своего качественного и количественного определения. Получаемый таким образом препарат я называю хроматограммой, а предлагаемую методику – хроматографической». [5-10, цитируется по 9].

Выдающееся открытие М.С. Цвета поначалу было замечено и получило заслуженную оценку только у ботаников, но было встречено скептически в среде химиков. Однако в 1918 г. кандидатура М.С. Цвета рассматривалась Нобелевским комитетом на премию в области химии. Представил Цвета на премию профессор Гронингенского университета Корнелиусван Висселинг за его исследования по хлорофиллу и другим пигментам, сославшись на 12 публикаций Цвета в немецких журналах, а также диссертацию Цвета (1910 г.). Согласно ван Висселингу, «разработанные Цветом методы адсорбционного анализа и хроматографический метод весьма остроумны и высоко оценены также Вильштеттером» [цитируется по 6]. Однако предложение не было поддержано. Большинство нобелевских лауреатов по химии были из Германии, подавляющее число научных публикаций в те годы по химии также выходило на немецком языке. В среде немецких химиков у Цвета М.С., к сожалению, не было единомышленников; считалось, что ботаник не может быть химиком-профессионалом. В этом плане история имеет аналогии и в настоящем времени.

Так, когда создавалась Большая Российская Энциклопедия в начале 2000-х персоналия Цвета М.С. отсутствовала в словнике по химии.

Вернемся к работам Цвета, чтобы разобраться что, собственно, сделал Михаил Семенович, помимо всем известного опыта по разделению компонентов хлорофилла. Для разделений смесей пигментов Цвет, в зависимости от задачи – быстрый качественный анализ или разделение с целью количественного анализа, использовал разную аппаратуру. Хроматографическая система Цвета состояла из химической посуды и приспособлений, которые и сейчас есть в любой лаборатории – стеклянной трубки с зауженным концом или бюретки, наполненной сорбентом, пружинного зажима и приемной колбы. На колонку сверху устанавливали воронку с растворителем (элюентом). Приемную колбу с боковым отводом подключали к вакуумному насосу. «Для количественного же определения пигментов, или для получения последних в значительном количестве, приходится иметь дело с адсорбционными столбами больших размеров, причем фильтрацию удобнее тогда производить под отрицательным давлением, пользуясь воздушным водоструйным насосом» (эта и другие цитаты из трудов М.С. Цвета взяты из [9]). Цвет применял стеклянные колонки до 30 мм диаметром. Разделение длилось долго, для получения даже микроколичеств такой аппарат был не удобен. Для автоматизации разделения микроколичеств пигментов он использовал более сложный аппарат со множеством колонок, который позволял осуществить быстрое разделение нескольких образцов окрашенных субстанций. Колонки при этом были амфороподобного вида сужающимися к концу и с удлиненным выходом в виде небольшой трубочки длиной 30-40 мм, диаметром 2-3 мм. Сорбент помещался в выходной трубке, а элюент наливался в широкую часть. Для вытеснения элюента через колонку к аппарату подсоединяли резиновый насос-грушу, с помощью которого нагнетали давление в аппарат. Устройство с такой колонкой позволяло в течение нескольких минут произвести качественный анализ сложной смеси. Последователи Цвета на первых порах чаще всего применяли простейший вариант из воронки, бюретки или

стеклянной трубки длиной 15-20 см, диаметром 1-2 см, с зауженным выходом, заполненной сорбентом и колбы Бюхнера, подсоединённой к водоструйному насосу. Это были прототипы современных хроматографических колонок.

Для элюирования раствор исследуемой смеси пигментов фильтровался через колонку. М.С. Цвет так описывает процесс хроматографирования: «Пропустив через столб адсорбента желаемое количество раствора, полученную хроматограмму подвергали окончательному «проявлению» посредством пропускания через него тока чистого растворителя». «Когда при «проявлении» адсорбционные зоны достаточно разъединились, дальнейший приток растворителя прекращается; ... а затем прогоняется воздух, который вытесняет из капиллярных пространств столба адсорбента наполняющую их жидкость. Адсорбционный столб в силу этого приобретает некоторую связность, почему его возможно вытолкнуть из прибора в виде белоснежного расцвеченного разноцветными полосами цилиндра. Последний кладётся на гляцевитую бумагу, и отдельные зоны немедленно посредством скальпеля отрезаются, после чего пигменты извлекаются из них спиртом, эфиром или петролейным эфиром с примесью спирта». Выделенные таким образом чистые пигменты затем анализировали спектрофотометрическим методом.

М.С. Цвет опробовал более 120 различных веществ в качестве сорбента, а также определил основные требования к адсорбентам – «адсорбент должен быть вполне нейтральным веществом по отношению к исследуемым пигментам ... Он должен быть достаточно мелкозернист, чтобы при небольшом объеме поглощать значительное количество пигментов».

Помимо разработки процедуры хроматографического анализа, Цвет на протяжении более 10 лет тщательно изучал природу открытого им явления хроматографии. Наиболее подробно он изложил свои умозаключения в докторской диссертации. Фильтруя через адсорбционную колонку смесь вытяжки пигментов из листьев, Цвет отметил способность пигментов вытеснять друг друга из сорбента в строгой последовательности: «вещества, растворенные в опреде-

ленной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд А, В, С..., выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту». Цвет показал, что при пропускании раствора смеси веществ через адсорбционную колонку сорбаты образуют на адсорбенте последовательный ряд зон, в котором самое верхнее положение занимает вещество с наибольшей степенью сродства к адсорбенту, а ниже удерживаются на адсорбенте в виде последовательных зон вещества в порядке уменьшения их адсорбционного сродства: «Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим.... Пропускание раствора А + В + С + ... через столб адсорбента равносильно... фракционированной адсорбции... Зональное распределение составных раствора выражает относительное положение последних в адсорбционном ряду».

Для того чтобы сделать адсорбционное разделение компонентов по зонам более полным, Цвет пропускал через колонку с нечеткой первичной хроматограммой чистый растворитель. После такой «промывки», иногда многократной, получившей в дальнейшем название «проявления» хроматограммы, примеси под действием растворителя «перемещались вниз в свои зоны, а на адсорбционном столбике появлялась четкая вторичная хроматограмма, иногда с большим числом зон или их расширением, очередность которых, как и в первом случае, определялась положением компонентов раствора в адсорбционном ряду».

Некоторые идеи М.С. Цвета не могли быть им реализованы технически, был ряд исследований, которые были забыты и позднее утверждались в науке без связи с именем Цвета [10].

Цвет хорошо понимал, что его метод применим к разделению не только растительных, но и самых различных окрашенных и бесцветных веществ. Он писал: «Само собою, разумеется, описанные явления адсорбции присущи не только хлорофильным пигментам; ясно, что самые разнообразные окрашенные или бесцветные химические соединения подлежат тем же закономерностям».

«С точки зрения объективной, все вещества «окрашены», белок, сахар и вода, так же как антоциан и хлорофилл, только главные поглощения лучистой энергии падают на другие спектральные участки» (1914). Это потрясающая догадка Цвета была подтверждена его последователями уже в 1930 гг. Так, наблюдение в люминесцентном свете оказалось основным методом проявлений адсорбционных колонок с разделенными на них бесцветными полициклическими углеводородами.

Используя для хроматографического анализа адсорбционные колонки, Цвет обратил внимание также на возможность использования бумаги как адсорбента, т.е. фактически предложил метод бумажной хроматографии, появившийся позднее, авторство которого приписывают А. Мартину и Р. Сингу. «Нет повода сомневаться, – писал Цвет, – что мой закон адсорбционного замещения приложим и для растворимых в воде веществ (поскольку они не реагируют друг на друга) и что вследствие этого полоса фильтровальной бумаги, применяемая для капилляризации растворов, является аналогом столба углекислокальциевого порошка или иного адсорбента, применяемого в хроматографическом анализе. В обоих случаях полное расслоение смеси может быть достигнуто, очевидно, только динамическим путем, т.е. на основании неравномерной миграции адсорбционных зон под влиянием тока чистого растворителя, заметно диссоциирующего наличные адсорбционные соединения» (1910). На это высказывание Цвета обратили внимание Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер, и написали в 1938 г.: «В продолжение идей М.С. Цвета было доказано, что плоский слой сорбента является аналогом хроматографической колонки. Результаты, полученные предложенным методом, совпадали с результатами, полученными при колоночной хроматографии» [11]. Это явление назвали тонкослойной или планарной хроматографией.

Несмотря на то, что он разрабатывал преимущественно вопросы теории молекулярной адсорбционной хроматографии, некоторые из установленных им закономерностей имеют значение также и для других видов хроматографии.

Цвет отмечал возможность существования полярной адсорбции: «Фактор, с которым нужно считаться в опытах капилляризации водных растворов, это явления диффузии и адсорбции коллоидально растворенных веществ (гидрозолей), частички которых (ультрамикроны), обладая электрическими зарядами... должны испытывать притяжение со стороны волокон, составляющих среду капилляризации, в случае, если последние обладают противоположным зарядом». Цвет отмечал, что «при работе с водными растворами выбор адсорбента крайне ограничен, так как адсорбент должен быть практически нерастворим в среде адсорбции. При адсорбции из водных растворов должно проявляться зачастую то, что Михаэлис и Эренрейх называют электрохимической адсорбцией и что в сущности это не что иное, как химическое соединение» (Цит. по [4]). Немецкому физико-химику Г.-М. Швабу принадлежит первенство работ по неорганической (ионной) хроматографии – конец 1930-1940 гг. [7].

Занимаясь выяснением механизма сорбционных процессов, Цвет полагал, что на адсорбенте сорбируется и элюент. «Явлению конденсации на поверхности твердых тел, – писал он, – подлежат не только растворенные вещества, но и растворитель». По существу, Цвета интересовал механизм адсорбции в жидкостно-жидкостной системе – «особенный интерес представляют явления адсорбции хлорофилловых пигментов на границе жидкого адсорбента, воды». Здесь просматривается идея распределительной хроматографии, развитой позже А. Мартином и Р. Сингом [10].

Многие из наших современников, признавая большие заслуги ученого в открытии хроматографии, полагают, однако, что вклад его в развитие теоретических представлений о процессах, лежащих в основе хроматографии, незначителен. Однако внимательное знакомство с положениями, которые были разработаны Цветом в области теории хроматографии, позволяет убедиться в несостоятельности такого мнения. О том же свидетельствуют те ученые-хроматографисты, которые изучили его труды и пришли к заключению, что «Цвет был таким же хорошим физико-химиком, как и настоящим ботаником, и

он выдвинул очень ясные идеи о принципах и механизме хроматографии» (цитата из речи нобелеата Р.Синга [цитируется по 5]). Выдвинутые М.С. Цветом идеи включали ряд теоретических основ, на которых строилось дальнейшее развитие хроматографии. Цвет выявил некоторые математически сформулированные зависимости в системе сорбат-сорбент-элюент, которых на тот момент было достаточно, чтобы научно обосновать хроматографический процесс, а также стимулировать дальнейшие исследования в этом направлении. Долгие годы хроматография считалась своего рода эмпирикой и искусством и совершенствовалась методом проб и ошибок, а теоретическое обоснование практически отсутствовало. Лишь с 1950-х годов ситуация с развитием теории метода стала меняться.

Таким образом, исследования М.С. Цвета, направленные на решение физиологических и физико-химических проблем, позволили ему вначале разработать один из наиболее эффективных методов разделения и анализа органических природных веществ, а затем его последователям на теоретических обоснованиях создателя этого метода удалось развить хроматографию в целую область научных и химико-технологических знаний.

Последние годы жизни выдающегося ученого были сопряжены с множеством бедствий и лишений, а также омрачены резко ухудшающимся физическим состоянием. 3 апреля 1917 г. нижегородский врач В.П. Вицинский свидетельствовал, что Цвет «страдает резкой формой малокровия и истощения на почве сердечной слабости». Цвет вместе с женой и её матерью выехал на юг, в Беслан близ Владикавказа. Тогда, летом 1917 г., так его описала племянница Елизавета Лященко: «Наружность дяди была очень запоминающаяся. Высокого роста, стройный, с темными, довольно длинными волосами, с небольшой, более светлой, чем волосы на голове, бородкой. Правильные черты лица, густые тёмные брови. Запомнился мне его взгляд (я могу назвать его усталым и немного грустным). Одет в черный сюртук. Общий облик его можно назвать аристократическим». После потери всего имущества при эвакуации из Варшавы, Цвет с

супругой переехали в Юрьев, их единственным средством существования было жалованье Цвета. Живший тогда в Юрьеве и не раз встречавший его Е. Штамм вспоминал, что «в начале 1918 г. Цвет выглядел очень исхудавшим, нервным и болезненным». После оккупации Юрьева немцами, личное имущество семейства Цвета, а также его приборы были арестованы. Снова то небольшое, чем располагала семья Цвета после приезда в Юрьев, было потеряно. Его коллега К. Реггель вспоминал: «Цвет выехал в Воронеж осенью 1918 г. с последним поездом, который перевозил в Россию русских чиновников и профессоров университета. Во время моего пребывания в Юрьеве я видел Цвета неоднократно, а последний раз на вокзале, когда он шел на поезд. У него была сидящая борода, он плохо выглядел, говорили, что он болен (чахоткой?)». По свидетельству профессора И.В. Георгиевского, Цвет страдал декомпенсированным пороком сердца. Ни постоянная забота супруги Елены Александровны, ни помощь врачей не могли предотвратить неумолимо надвигающийся исход болезни. Смерть наступила 26 июня 1919 г. вскоре, после того как учёному исполнилось 47 лет. Место его захоронения точно не известно. Профессор Шапошник В.А. предполагает, пользуясь данными исследования Е.М. Сенченковой [9], что его похоронили на Чугуновском городском кладбище, близ больницы, в которой скончался ученый. По другой версии он был захоронен на кладбище Алексеево-Акатова монастыря, недалеко от него Цвет снимал флигель. Во время Великой отечественной войны оба кладбища были разбомблены. На предполагаемом месте захоронения установлен кенотаф с эпитафией: «Ему было дано открыть хроматографию, разделяющую молекулы, объединяющую людей».

Ранняя кончина ученого не могла не сказаться на развитии метода. Только в начале 1930 гг. метод получил второе рождение [10] и на протяжении нескольких десятилетий после открытия Цвета были разработаны новые виды хроматографии, различные сорбенты и хроматографические системы. За научные исследования в области хроматографии или с применением хроматографических методов были присуждены несколько Нобелевских премий: П. Каррер

(1937), Р. Кун (1938), А. Бутенандт и Л. Ружичка (1939) Дж. Мартин и Р. Синг (1952 г.), С. Мур, В. Штайн и К. Анфинсен (1972) и др.[13].

В честь 75-летия открытия хроматографии Академия Наук СССР учредила Памятную медаль М.С. Цвета. В 1973 г. в Таллине на Международном симпозиуме, приуроченном к юбилею, Памятная медаль была вручена 135 выдающимся ученым «за заслуги в области хроматографии». В год 100-летия со дня рождения Цвета Американское сообщество хроматографистов учредило Международную медаль им. М. С. Цвета «За выдающиеся исследования в области хроматографии», первое награждение произошло в 1974 г. в Хьюстоне, среди пяти выдающихся ученых лауреатом стал ученый из МГУ А.В. Киселев. Впоследствии этой награды удостоились К.И. Сакодынский и А.А. Жуховицкий. Последнее вручение медали произошло в 1988 г., после чего награждения прекратились.

Наша страна и отечественная хроматографическая наука безусловно заслуживают учреждения Золотой медали Российской Академии Наук. Эта медаль могла бы присуждаться отечественным и иностранным ученым за выдающиеся работы в области хроматографии. С этой инициативой выступил ряд ученых – Золотов Ю.А., Колотов В.П., Шпигун О.А., Буряк А.К., Хамизов Р.Х. и др.

На международном юбилейном симпозиуме к 100-летию хроматографии в 2003 г. выступил с речью Ю.М. Лужков, который отметил, что «хроматография в конце своего 100-летия представляет собой самостоятельное научное направление и один из наиболее эффективных физико-химических методов исследования и измерения; самый распространенный и совершенный метод разделения смесей атомов, изотопов, молекул, макромолекул, ионов и препаративного выделения их в чистом виде; универсальный метод качественного и количественного анализа сложных многокомпонентных смесей; мощную отрасль аналитического и научного приборостроения» [13].

В 2010 г. Европейским научным сообществом Separation Science была учреждена Международная премия М. Цвета-В. Нернста, вручаемая ежегодно.

Первым премию получил наш соотечественник, основатель хиральной жидкостной хроматографии и номинант Нобелевской премии – профессор В.А. Даванков. К сожалению, нобелевский комитет не подобрал ему подходящего американского ученого в качестве соавтора метода и Вадим Александрович не получил заслуженного вознаграждения.

В настоящее время по мнению экспертов до 80 % химических исследований во всем мире проводится с помощью различных видов хроматографии [12, 13]. Современные хроматографы способны разделить и идентифицировать несколько сотен соединений за один анализ. Наибольший бум в аналитической химии в настоящий момент получили хроматографические системы, совмещенные масс-спектрометрами различного типа [14]. Многофункциональный хроматографический метод стал неотъемлемой частью исследований не только в аналитической химии, но также в химической технологии, биохимии, биологии, геологии, медицине, атомной, пищевой и фармацевтической промышленности, в очистке воды, гидрометаллургии, теплоэнергетике, криминалистике, космических исследованиях и других областях человеческой деятельности. Препаративная хроматография стала приоритетным способом разделения и очистки компонентов при производстве лекарств, химических веществ, красителей, ароматизаторов и пр. Без препаративной хроматографии невозможно производить такие необходимые человечеству препараты, как высокочистые интерфероновые белки, инсулин и другие биологически активные вещества природного и синтетического происхождения.

По экспертным оценкам, хроматография относится к двадцати выдающимся открытиям XX-го столетия, которые в наибольшей степени преобразовали науку, а через нее определили уровень развития техники и промышленности, цивилизации в целом. Хотя по образованию и роду занятий М.С. Цвет был ботаником, результаты его открытия столь значимы для всех естественных наук, что Федерация европейских химических обществ, например, приводит

имя Цвета, наряду с четырьмя другими русскими именами – Ломоносова, Менделеева, Бутлерова и Семенова, - в числе 100 выдающихся химиков прошлого.

Список литературы

1. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б. Наука в лицах: очерки о воронежских хроматографистах. Часть 1 // Лаборатория и производство. 2019. № 1(5). С. 122-127.
2. Селеменев В.Ф., Рудаков О.Б. Наука в лицах: очерки о воронежских хроматографистах. Часть 2 // Лаборатория и производство. 2019. № 2(6). С. 168-175. DOI 10.32757/2619-0923.2019.2.6.168.175.
3. Селеменев В.Ф., Шапошник В.А., Рудаков О.Б. История развития ионного обмена и хроматографии в Воронеже (Воронежском университете) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 2. С. 138-150.
4. Наследие М.С. Цвета в трудах воронежских химиков: монография: в 2 томах / под ред. В. Ф. Селеменева, О.Б. Рудакова. Воронеж: «Научная книга», 2021. Том 1. 360 с.; Том 2. 330 с.
5. Сенченкова Е.М. Михаил Семёнович Цвет. 1872–1919. М.: Наука, 1973. 307 с.
6. Сенченкова Е.М. Рождение идеи и метода адсорбционной хроматографии. М.: Наука, 1991. 228 с.
7. Сенченкова Е.М. М.С. Цвет – создатель хроматографии. М.: Янус-К, 1997. 440 с.
8. Tswett M. Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen // Ver. Dtsch. bot. Ges., Bd.24, 1906. P. 16-323.
9. Цвет М.С. Избранные труды. Серия Памятники отечественной науки. XX век. Отв. ред. Ю.А. Золотов; сост., автор очерков и коммент. Е.М. Сенченкова. М.: Наука, 2013. 679 с.

10. Рыбакова Е.В. История возрождения хроматографии. Работы Лазло-Цехмейстера и его роль в развитии хроматографии // Журнал аналитической химии, М.: Наука. 2021. Т. 76, № 6, С. 561-572
11. Измайлов Н.А., Шрайбер М.С. Капельно-хроматографический метод анализа и его применение в фармации // Фармация.1938, №3. С. 1-7.
12. Рыбакова Е.В. История создания ионообменной хроматографии как метода аналитической химии // ЖАХ. 2019. Т.74, № 9, С. 48-56
13. Даванков В.А., Яшин Я.И. Сто лет хроматографии // Вестник РАН, 2003, Т. 73, № 7, С. 637-646.
14. Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К. Масс-спектрометрия как современный метод анализа полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 69-76. DOI 10.17308/sorpchrom.2021.21/3221.

References

1. Selemenev V.F., Rudakov O.B. Nauka v lichah: ocherki o voronezhskih hromatografistah. CHast' 1 // Laboratoriya i proizvodstvo. 2019. № 1(5). P. 122- 27.
2. Selemenev V.F., Rudakov O.B. Nauka v lichah: ocherki o voronezhskih hromatografistah. CHast' 2 // Laboratoriya i proizvodstvo. 2019. № 2(6). P. 168-175. DOI 10.32757/2619-0923.2019.2.6.168.175.
3. Selemenev V.F., Shaposhnik V.A., Rudakov O.B. Istoriya razvitiya ionnogo obmena i hromatografii v Voronezhe (Voronezhskom universitete) // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2015. Т. 15. № 2. P. 138-150.
4. Nasledie M.S. Cveta v trudah voronezhskih himikov: monografiya: v 2 tomah / podred. V.F. Selemeneva, O.B. Rudakova. Voronezh: «Nauchnaya kniga», 2021. Tom 1. 360 p.; Tom 2. 330 p.
5. Senchenkova E.M. Mihail Semyonovich Cvet. 1872-1919. М.: Nauka, 1973. 307 p.

6. Senchenkova E.M. Rozhdenie idei i metoda adsorbcionnoj hromatografii. M.: Nauka, 1991. 228 p.
7. Senchenkova E.M. M.S. Cvet – sozdatel' hromatografii. M.: Y Anus-K, 1997. 440 p.
8. Tswett M. Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen // Ber. Dtsch. bot. Ges., Bd.24, 1906. P. 16-323.
9. Cvet M.S. Izbrannye trudy. Seriya Pamyatniki otechestvennoj nauki. HKH vek. Otv. red. Yu.A. Zolotov; sost., avtor ocherkov i komment. E.M. Senchenkova. M.: Nauka, 2013. 679 p.
10. Rybakova E.V. Istoriya vozrozhdeniya hromatografii. Raboty Lazlo Cekhmejsterai ego rol' v razvitii hromatografii // Zhurnal analiticheskoy himii, M.: Nauka. 2021. T. 76, № 6, P. 561-572/
11. Izmajlov N.A., Shrajber M.S. Kapel'no-hromatograficheskij metod analiza i ego primenenie v farmacii // Farmaciya. 1938, № 3. P. 1-7.
12. Rybakova E.V. Istoriya sozdaniya ionoobmennoj hromatografii kak metoda analiticheskoy jhimii // ZHAN. 2019. T.74, № 9, P. 48-56/
13. Davankov V.A., Yashin Ya.I. Sto let hromatografii // Vestnik RAN, 2003, T. 73, № 7, P. 637-646.
14. Pyckij I.S., Kuznecova E.S., Buryak A.K. Mass-spektrometriya kak sovremennyy metod analiza polimerov // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2021. T. 21. № 1. P. 69-76. DOI 10.17308/sorpchrom.2021.21/322.

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета
Рыбакова Елена Вениаминовна – соискатель, Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова Российской академии наук

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 2 (33), 2022

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 11.07.2022.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 14,4. Уч.-изд. л. 6,7.
Тираж 35 экз. Заказ №
Цена свободная*

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

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