



ISSN 2587-9006

Воронежский государственный
технический университет

Химия, физика и механика
материалов

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выпуск № 1 (16), 2018 г.

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

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

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

№ 1 (16), 2018 г.

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит 4 раза в год

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

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

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

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

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

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

Редакционная коллегия:

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

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

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

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, ком. 6419

тел.: (473) 2369350, (473)2717617

E-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru, lgkkn@rambler.ru

УДК 548.0:53

**О ЗОНАХ ПИТАНИЯ И КОНКУРЕНЦИИ НИТЕВИДНЫХ
КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ КРИСТАЛЛИЗУЕМОГО
МАТЕРИАЛА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

***В.А. Небольсин*, А.Ю. Воробьев, Н. Свайкат, А.С. Самофалова,
А.Н. Корнеева***

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

**Адрес для переписки:*

Небольсин Валерий Александрович, E-mail: vcmsao13@mail.ru

Изучены явления диффузионно-контролируемого роста нитевидных кристаллов (НК), связанного с молекулярной диффузией кремнийсодержащих компонентов газовой фазы в зонах питания вокруг вершин НК. Показано, что зоны питания представляют собой области газовой фазы, в которых массоперенос кремнийсодержащих компонентов и, прежде всего, SiHCl происходит по механизму молекулярной диффузии, а перекрытие зон питания приводит к конкуренции НК в получении кристаллизуемого материала из газовой фазы. Радиус зоны питания зависит от скорости потока газа и размеров капли катализатора на вершине НК.

Ключевые слова: нитевидные кристаллы, рост, газовая фаза, кремний, зоны питания, катализатор

ON COMPETITION IN RECEIVING CRYSTALLIZED MATERIAL AND FEEDING ZONES OF WHISKERS SILICON FROM THE GAS PHASE

V.A. Nebol'sin, A.Yu. Vorob'ev, N.A. Svaykat, A.S. Samofalova,
A.N. Korneeva*

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

**Corresponding author: Valeriy A. Nebol'sin, E-mail: vcmsao13@mail.ru*

The phenomena of diffusion-controlled growth of whiskers silicon associated with the molecular diffusion of silicon-containing components of the gas phase in the feeding zones around the vertices of the Nuclei are studied. It is shown that the feeding zones are regions of the gas phase in which the mass transfer of silicon-containing components, primarily SiHCl , occurs by the mechanism of molecular diffusion, and overlapping of feeding zones leads to competition of crystals in the production of crystallisable material from the gas phase. The radius of the feed depends on the gas flow rate and the size of the catalyst droplet at the top of the whisker.

Keywords: *whiskers, growth, gas phase, silicon, feed zones, catalyst*

Введение. Рост нитевидных кристаллов (НК) из газовой фазы по транспортной схеме пар→капля жидкости→кристалл (ПЖК) с молекулярной точки зрения является очень сложным многостадийным и многомаршрутным физико-химическим процессом, в котором отдельные стадии трудно поддаются экспериментальному изучению ввиду одновременного участия в процессе сразу трех фаз, двух двухфазных и одной трехфазной границ раздела, протекания объемной диффузии в газовой и жидкой фазе и поверхностной диффузии по капле катализатора и боковой поверхности НК, наличия химической реакции, приводящей к выделению кристаллизующего вещества, осуществления кристаллографического превращения на границе кри-

сталл/жидкость и др. [1-7]. Достаточно сказать, что со времени открытия ПЖК-механизма роста НК в 1964 году и до сих пор не разработана единая теория роста и отсутствуют методы полномасштабного управления ростовыми характеристиками НК [5].

Ранее в работах [8, 9] были обнаружены и исследованы эффекты проявления конкуренции НК Si в получении кристаллизуемого материала из газовой фазы и установлено влияние поверхностной плотности расположения кристаллов на ростовой подложке на скорость их роста. Данные результаты свидетельствуют о существовании в газовой фазе вокруг вершин растущих кристаллов определенных областей или зон, получивших название «зоны питания», перекрытие которых приводит к перераспределению питающего материала между отдельными НК, в результате чего скорость их роста падает. Были экспериментально определены размеры зон питания и их связь с диаметрами НК [9, 10]. Однако в литературе остались не освещенными вопросы физической интерпретации обнаруженных зон питания вокруг вершин НК. Поэтому целью настоящей работы является разработка представлений о росте НК Si, основанных на предположении о диффузионном характере режима нитевидной кристаллизации, и в которых зоны питания являют собой области газовой фазы с преимущественным массопереносом кремнийсодержащих компонентов, прежде всего SiHCl, по механизму молекулярной диффузии.

Методика эксперимента

Выращивание НК Si осуществлялось в открытой хлоридно-водородной системе по реакции



в однозонной печи радиационного нагрева с горизонтально расположенным трубчатым кварцевым реактором диаметром ~4 см. Ростовыми подложками

служили монокристаллические полированные пластины Si с кристаллографической ориентацией плоской поверхности {111}. В качестве катализаторов ПЖК-роста использовались мелкодисперсные частицы Au и Cu, чистотой 99,99 %. Выращивание НК производилось в температурном интервале 1300-1400 К при мольном отношении $[\text{SiCl}_4]/[\text{H}_2]=0,01$ и скоростях потока газовой смеси в реакторе от 0,3 до 2,0 см/с. Для определения размеров зон питания выращенные НК извлекались из реактора и вновь препарировались на специальной подложке таким образом, чтобы над ней оставалась только активная капля, которая в последующем процессе при возобновлении подачи питания приводила к продолжению аксиального роста. Скорость роста определялась по методике «меток времени» времени варьированием температуры на $\pm 5 \text{ K}$ [5].

Результаты и их обсуждение

Распределение скоростей роста V кристаллов Si на подложке вдоль координаты x реактора для двух различных скоростей газового потока показано на рис. 1. Увеличению координаты реактора по потоку соответствует снижение скорости роста НК Si. При изучении данной корреляции не принимались во внимание начальная зона реактора, где развиваются значительные пересыщения и отмечается хаотичный, неустойчивый рост НК, и конечная зона, в которой из-за повышения концентрации HCl в газовой фазе рост НК сменяется травлением подложки через жидкие капли Au-катализатора.

В экспериментах обнаружена взаимосвязь между скоростью роста V и поверхностной плотностью ρ расположения НК на ростовой подложке [5, 9, 10]. Зависимость $V(\rho)$ для различных объемных расходов или потоков газа в реакционной зоне, представленная на рис. 2, показывает, что при потоке газовой смеси $Q \approx 14 \text{ см}^3/\text{с}$ и поверхностной плотности кристаллов $\rho \geq 4,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ скорость роста НК падает по нелинейному закону, а при $\rho \geq 3,0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ достигает минимума и остается постоянной. Если поверхностная

плотность НК на подложке $\rho \leq 4,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$, то скорость их роста не зависит от ρ . При уменьшении потока газа до $2,8 \text{ см}^3/\text{с}$ зависимость скорости роста кристаллов от плотности сохраняется, но ход кривой $V(\rho)$ становится плавным, а скорость принимает значения на порядок меньшие, чем при $Q \approx 14 \text{ см}^3/\text{с}$.

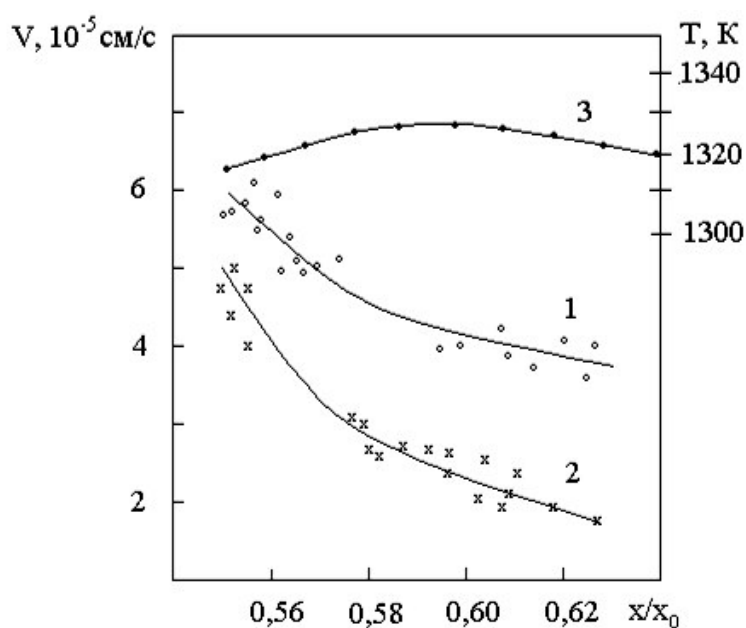


Рис. 1. Распределение скоростей аксиального роста вдоль координаты x в направлении газового потока (объемный расход газа: 1 – $Q=1,10 \text{ см}^3/\text{с}$, 2 – $Q=0,55 \text{ см}^3/\text{с}$, x_0 – длина реактора) и распределение температуры в печи (кривая 3)

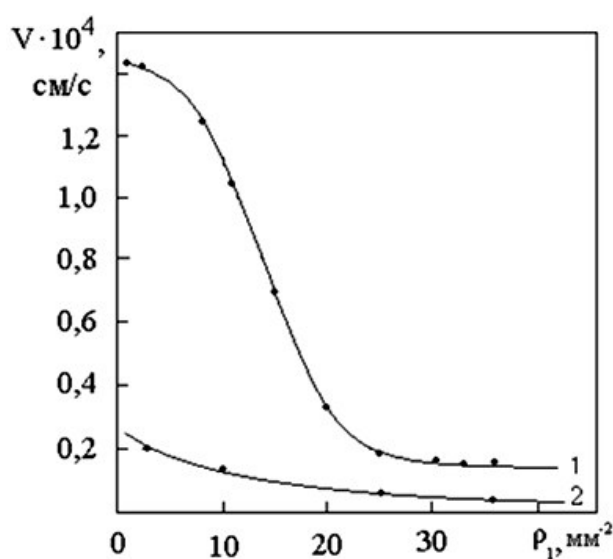


Рис. 2. Зависимость скорости роста НК Si от поверхностной плотности расположения их на подложке при объемном расходе газа: 1 – $Q=14 \text{ см}^3/\text{с}$, 2 – $Q=2,8 \text{ см}^3/\text{с}$

С увеличением поверхностной плотности меняется и вид зависимости скорости роста НК от их радиуса (рис. 3). При малой поверхностной плотности ($\rho \leq 5,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$) с ростом радиуса скорость уменьшается. При повышении ρ до $\sim 1,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ скорость роста перестает зависеть от радиуса. При еще большей плотности $\rho \geq 2,3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ более толстые кристаллы начинают расти быстрее тонких.

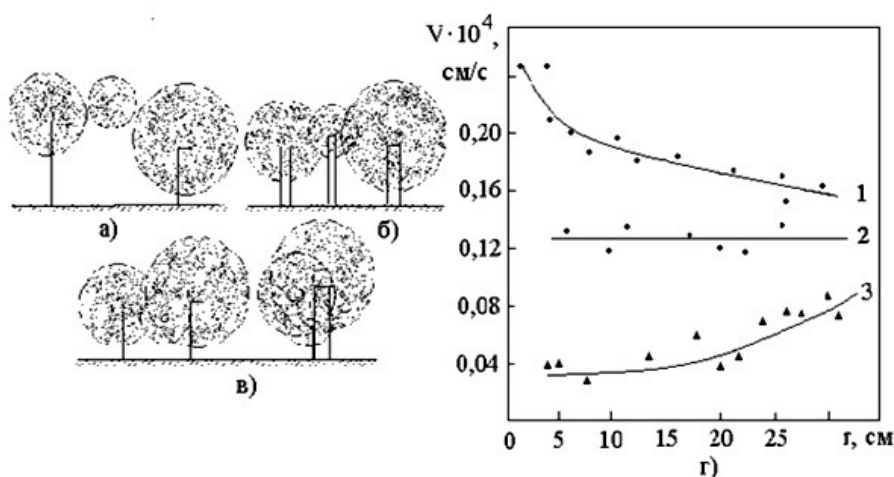


Рис. 3. Схема взаимодействия зон питания НК различного радиуса (обозначения – а), б) и в) см. по тексту) и зависимость скорости роста НК Si от радиуса: 1 – $\rho \approx 2,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$, 2 – $\rho \approx 1,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, 3 – $\rho \approx 2,3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$. $Q = 0,5 \text{ см}^3/\text{с}$.
Металл-катализатор – Au

Описываемые результаты легко объясняются на основе предположения о существовании вокруг вершин растущих НК зон питания, то есть областей или участков газовой среды, из которых жидкая капля получает питающий материал, причем из-за изотропности газа такие участки можно аппроксимировать сферой некоторого радиуса R_z (рис. 3). Когда плотность ρ мала, то НК изолированы друг от друга – питание каждого из них осуществляется независимо от соседей, то есть зоны питания НК не перекрываются (рис. 3 а). Характер $V(r)$, в этом случае, определяется механизмом лимитирующей стадии, например, диффузией [10]. При повышении ρ происходит сближение зон питания и их частичное перекрытие (рис. 3 б). При этом условия доставки питающего материала и отвода продуктов химической реакции выравниваются для всех кристаллов, независимо от радиуса r . Частичное перекрытие

зон приводит к тому, что скорость роста НК перестает зависеть от r и остается постоянной. При дальнейшем увеличении плотности тонкие НК, имеющие соответственно меньшие размеры зон питания (R_z), полностью попадают в зоны питания более толстых кристаллов (рис. 3 в). В этом случае происходит ухудшение доставки материала к тонким кристаллам. Кристаллы конкурируют друг с другом в получении питающего материала из газовой фазы, и толстые НК как бы «объедают» тонкие. В результате с увеличением радиуса скорость роста возрастает.

С целью экспериментальной проверки предположения о существовании зон питания были проведены специальные кинетические эксперименты на изолированных друг от друга НК различного радиуса, то есть при $\rho \ll 2,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$, когда доставка питающего материала не зависит от присутствия соседей. Чтобы исключить влияние начальных стадий, скорость аксиального роста V в зависимости от высоты НК измерялась на кристаллах, которые предварительно выращивались до длины 0,05-0,06 см. Выращенные НК Si препарировались на специальной подложке таким образом, чтобы над подложкой оставалась только активная капля, а затем возобновляли процесс выращивания (рис. 4 а). Результаты показаны на рис. 4 б).

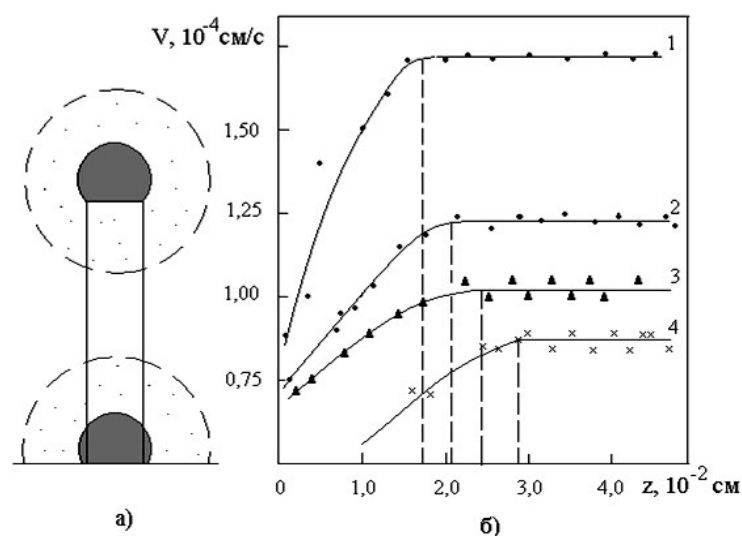


Рис. 4. Схема эксперимента подтверждающего существование зон питания НК Si, (а) и зависимость средней скорости кристаллов различного радиусов от их длины (б):
 $1 - r = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $2 - r = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $3 - r = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $4 - r = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$.
 Металл-катализатор – Cu.

Принципиально важным является тот факт, что в описываемом эксперименте скорость роста НК V с течением времени увеличивается, достигая постоянного значения на некотором расстоянии (высоте) $z = z_k$ от подложки. Кроме того, скорость на уровне подложки всегда примерно в два раза меньше, чем на высоте, где она достигала постоянного значения. С уменьшением радиуса НК скорость их роста возрастала, причем свое максимальное значение она приобретает для различных радиусов НК на различной высоте z_k от подложки.

Результаты, полученные на изолированных кристаллах ($\rho \ll 2,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$), подтверждают предположение о существовании зон питания вокруг вершин растущих НК. Тот факт, что скорость роста НК на уровне подложки, примерно, в два раза меньше максимальной, по-видимому, связан с тем, что возрастание скорости роста V с увеличением длины НК над подложкой обусловлено увеличением объема зоны питания. В начале эксперимента кристаллизация происходит вблизи подложки и зона питания представляет собой полусферу, а при достижении определенной длины кристалла она становится полной сферой с тем же радиусом (рис. 4 а). Если построить зависимость высоты кристалла $z = z_k$, на которой он выходит на постоянную скорость роста, от его радиуса r , то она оказывается практически линейной (рис. 5). Очевидно, что данная высота z_k характеризует радиус зоны питания. Интересно и то, что линейные размеры такой зоны (200-300 мкм) примерно на порядок превышают соответствующие размеры кристаллов.

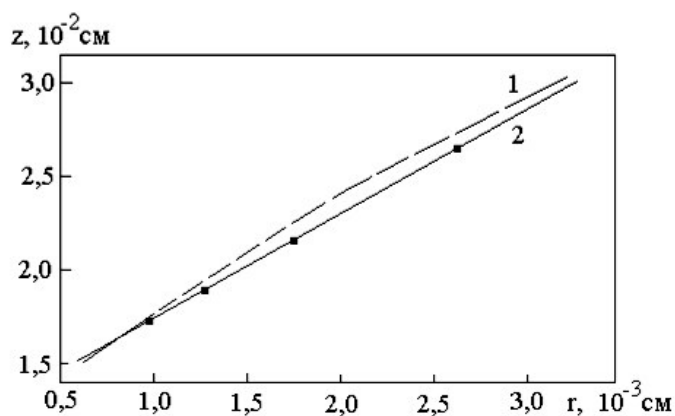


Рис. 5. Зависимость радиуса зоны питания НК Si от радиуса кристалла:
1 – расчетная, 2 – экспериментальная

Представления о природе описываемых зон или участков газовой среды позволяют сделать следующие обнаруженные факты. При использовании мелкодисперсного порошка металла поверхность ориентирующей Si-подложки покрывается сплошным слоем «пуха» или «леса» - тончайших и коротких наноразмерных кристаллов. Выращивание на таких подложках вместе с «лесом» более толстых НК ($r \approx 1,0 \cdot 10^{-4}$ см и более) показывает, что вокруг каждого кристалла на Si-подложке имеется область в виде круга, на которой «лес» не растет. Размеры этой области в несколько раз превышают радиус кристалла.

Существование на поверхности Si-пластины вокруг растущего НК свободной от «леса» зоны объясняется, видимо, существованием в газовой фазе вблизи капли расплава повышенной концентрацией молекул SiCl_2 , SiHCl , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , HCl и др., десорбирующихся с поверхности жидкости и вызывающих травление мельчайших нанокapелек металла на близлежащих участках Si-подложки. С увеличением поверхностной плотности кристаллов р области травления перекрываются и «лес» на подложке полностью исчезает (рис. 6).

Отсутствие «леса» обнаруживается также при перемещении подложки в направлении координаты x реакционной зоны, что также связано с увеличением в газовой фазе концентрации продуктов реакции выделения кремния.

Таким образом, эксперименты, свидетельствующие о взаимном влиянии кристаллов друг на друга, дают важную информацию о многих явлениях нитевидной кристаллизации. Они указывают, по крайней мере, сразу на два существенных момента в росте НК Si: во-первых, гетерогенная химическая реакция выделения Si (1) на определенном этапе протекает на поверхности капли двухкомпонентного сплава (Au-Si, Cu-Si и др.), и, во-вторых, в газовой фазе вокруг вершин НК существуют области с содержанием компонентов, отличающихся от таковых в ядре потока (рис. 6 а, б). Важно отметить, что распределение скоростей роста НК по координате x реактора, очевидно, соответствует аналогичному распределению пересыщений в газовой фазе.

Вдоль реактора по мере прохождения газовой смеси увеличивается концентрация HCl в газовой фазе, а концентрация кремнийсодержащих компонентов (SiCl_4 , SiCl_2 , SiHCl , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 и др.) уменьшается. Здесь следует учесть и осаждение некоторого количества атомарного Si на стенках реакторной трубы, кварцевой подложке, чехле термодпары и др. Дополнительное осаждение материала Si может приводить к истощению газовой смеси, поступающей в зону роста НК. Это приводит к смещению равновесия в сторону обратной реакции (1) и снижению пресыщения к выходу из реактора.

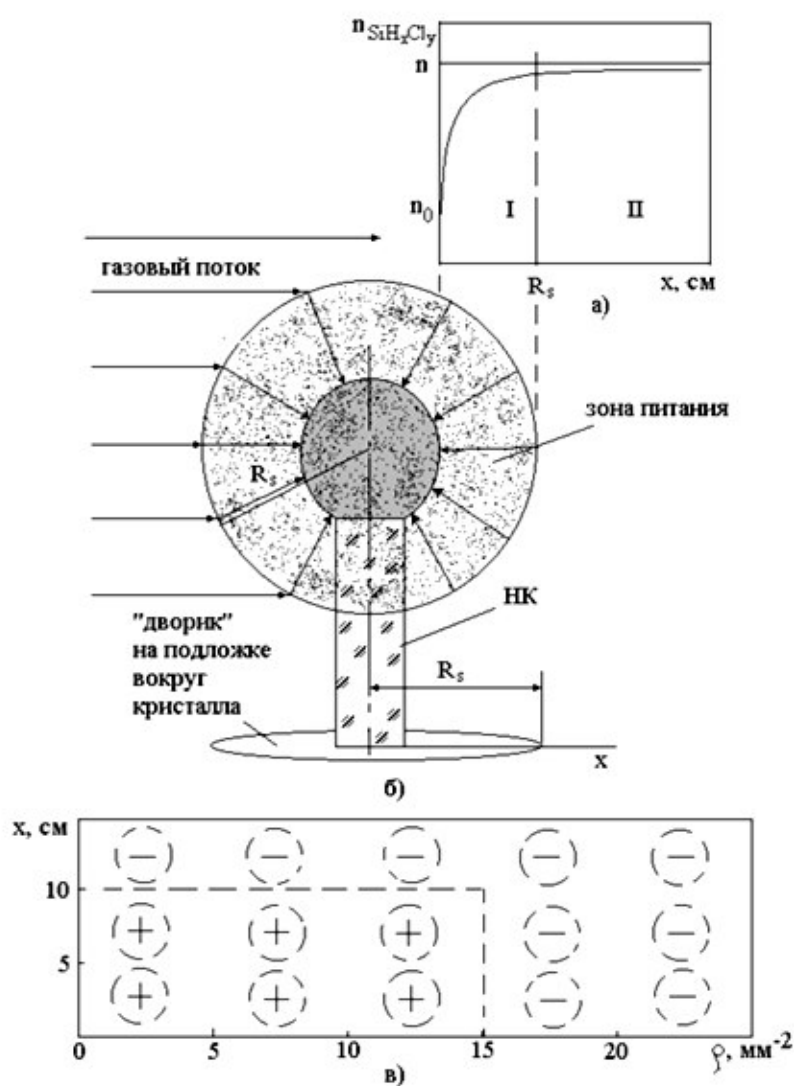


Рис. 6. Изменение концентрации SiH_xCl_y в газовой фазе вблизи жидкой капли (а), схема транспортных процессов в газовой фазе (б) и образование «леса» нанокристаллов в зависимости от плотности расположения НК на подложке и координаты реакционной зоны (в). n и n_0 – концентрация SiH_xCl_y в ядре потока и у поверхности капли соответственно. (+) – наличие нанокристаллов, (–) – их отсутствие

В рассматриваемом процессе роста НК баланс вещества соответствует химической реакции (1). Термодинамическую силу, под действием которой происходит данная реакция можно оценить, используя справочные данные о теплотах образования и энергиях связи компонентов реакции. Теплоты образования компонентов – следующие: SiCl_4 – 662 кДж/моль, H_2 – 431 кДж/моль, Si – 448 кДж/моль, HCl – 427 кДж/моль, SiCl_2 – 167 кДж/моль, SiHCl_3 – 507 кДж/моль, SiHCl – 167 кДж/моль, SiH_2Cl_2 – 335 кДж/моль [11, 12]. Энергия связи исходных компонентов реакции (1) есть $U_o = 662 + 2 \cdot 431 = 1524$ кДж/моль, продуктов реакции – $U_I = 448 + 4 \cdot 427 = 2156$ кДж/моль. Увеличение энергии связи атомов в молекулах в результате протекания указанной реакции составляет величину $\Delta U = U_I - U_o = -632$ кДж/моль и является ее термодинамическим стимулом, а само химическое превращение – экзотермическое.

В реальных условиях рассматриваемого химического взаимодействия в газовой фазе и на поверхности жидкой капли возникают промежуточные соединения. Совокупная картина реакций, которые соответствуют начальному процессу реагирования SiCl_4 с водородом в газовой фазе, представлена на рис. 7.

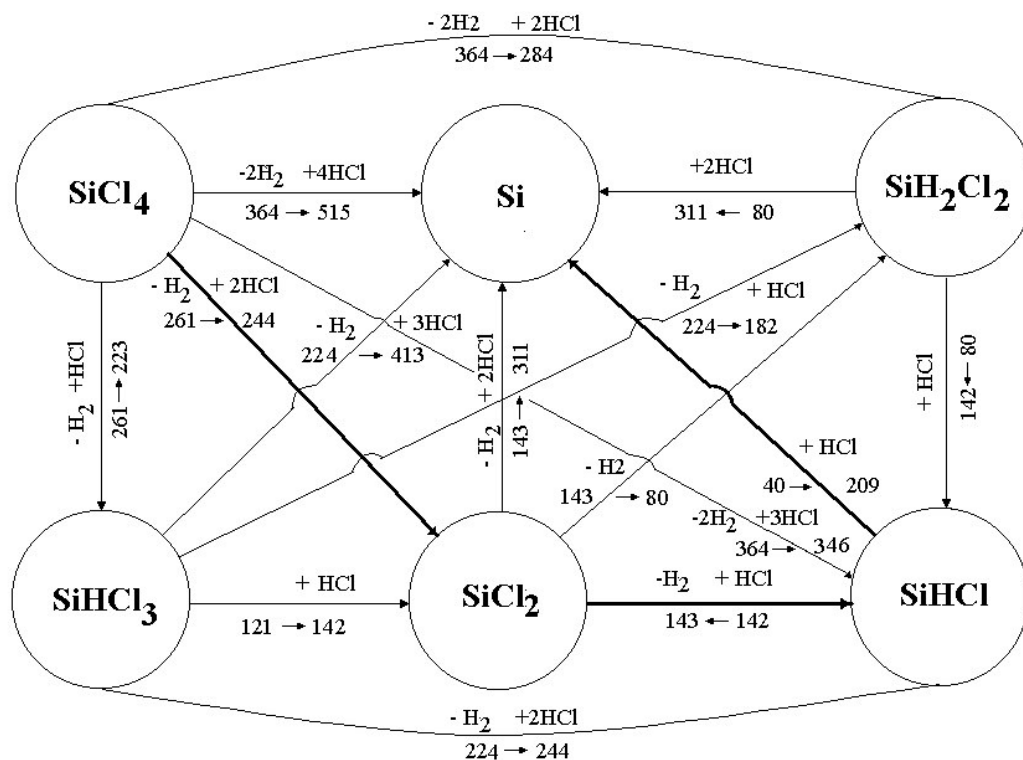
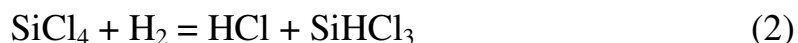


Рис. 7. Направленный граф химических реакций в системе Si-H-Cl

На рис. 7 кружками обозначены различные химические соединения, которые образуют начальный, конечный и промежуточный продукты. В рассмотрении возможных реакций учитывались только бинарные реакции, поскольку тройные и четверные столкновения маловероятны.

Стрелками на графе показаны направления химических реакций. Над стрелками указано изменение состава атмосферы газовой среды, в которой находятся кремнийсодержащие компоненты реакции. Знак «+» перед химической формулой вещества на рис. 7 показывает, что молекула данного компонента (Cl_2 , H_2 , HCl) появилась в атмосфере в результате протекания реакции. Знак «-» означает, что молекула H_2 исчезла из атмосферы. Цифры на графе выражают численные значения величин изменения энергии связи молекул в результате протекания реакций (в килоджоулях на один моль).

Для реакции восстановления Si (1) характерно, что на начальной стадии все возможные маршруты сопровождаются уменьшением энергии химических связей компонентов ΔU . Уменьшение энергии химических связей означает, что на первом этапе реакция водородного восстановления Si является эндотермической. Например, для реакции



уменьшение энергии химических связей ΔU составляет $1094 - 934 = 160$ кДж/моль, а для реакции



- 96 кДж/моль.

В качестве характеристики эффективности маршрута реакции можно принять величину $\sim e^{-\Delta U/RT}$, которая определяет вероятность перехода системы на более высокий уровень потенциальной энергии ΔU . Тепловая энергия RT молекул газа при температуре реактора $T=1300$ К составляет величину порядка 12,6 кДж/моль. Тогда для приведенной выше реакции (2) $e^{-\Delta U/RT} \approx 10^{-4}$, для реакции (3) – 10^{-2} . Отсюда следует, что энергетический барьер, который

преодолевается по первому маршруту, примерно, в два раза больше, чем по второму. Если это так, то можно сделать заключение: первый маршрут реакции (с образованием SiHCl_3) не является эффективным и может быть исключен из дальнейшего рассмотрения.

Из анализа возможных маршрутов протекания химических реакций, сопровождающихся уменьшением энергии химических связей в молекулах компонентов, вытекает, что наиболее вероятными, а, следовательно, и наиболее быстрыми, из всего списка маршрутов химических реакций являются реакции, протекающие по следующей схеме: $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_2 \rightarrow \text{SiHCl} \rightarrow \text{Si}$. Таким образом, можно полагать, что рост НК осуществляется путем диффузионного транспорта Si в газовой фазе, включающего диффузию молекул SiCl_4 , SiCl_2 и SiHCl . Среди перечисленных видов молекул-носителей кремния, по-видимому, в качестве главенствующих следует выделить молекулы SiHCl , поскольку в условиях обильно присутствия H_2 и примерного равенства энергии связи в молекулах SiCl_2 и SiHCl (~167 кДж/моль) концентрация SiHCl должна значительно превосходить концентрацию SiCl_2 . Другими словами, основным переносчиком Si из газовой фазы в твердую являются молекулы SiHCl . Диффузия данных молекул в зонах питания в газовой фазе и является лимитирующим процессом роста НК Si.

Для выяснения причин понижения скорости роста НК с координатой x по оси реактора и зависимости скорости роста V от плотности кристаллов ρ на подложке рассмотрен процесс диффузии молекул SiHCl в газовом потоке с учетом истощения газа вследствие выпадения атомов Si на подложку. Уравнение, описывающее распределение концентраций кремнийсодержащих компонентов (в нашем случае SiHCl) $n_1(\text{SiHCl}) = f(x)$, получим, учитывая истощение газовой смеси вдоль подложки. Скорость истощения смеси можно считать пропорциональной концентрации $n_1(\text{SiHCl})$ [10]. Тогда

$$V_Q \frac{dn_1(\text{SiHCl})}{dx} = -\frac{1}{\tau} n_1(\text{SiHCl}), \quad (4)$$

где V_Q – линейная скорость потока газа в реакторе, τ – характерное время диффузии (осаждения) кремнийсодержащих молекул (SiHCl) из газовой фазы на подложку, которое определяется поверхностной плотностью растущих кристаллов ρ ,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2D_{\text{SiHCl}}\rho R}{l_n}, \quad (5)$$

где R – радиус капли, D_{SiHCl} – коэффициент диффузии молекул SiHCl , l_n – линейный размер ростовой площадки вдоль направления потока газа.

Время τ определяет условие образования поля концентрации, создаваемое массивом образующихся НК. Решение кинетического уравнения (4) имеет вид

$$n_1(\text{SiHCl}) = n_0(\text{SiHCl}) \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right), \quad (6)$$

где $n_0(\text{SiHCl})$ – избыточная концентрация молекул SiHCl в начальный момент времени, а

$$\lambda = V_Q \tau = \frac{V_Q l_n}{2D_{\text{SiHCl}}\rho R} - \quad (7)$$

характерное расстояние прохождения газовой смеси над ростовой подложкой за время τ молекулярной диффузии компонентов на длину подложки.

Пусть характерный линейный размер ростовой площадки на подложке составляет $l_n=0,1$ см, радиус капли $R=0,5 \cdot 10^{-3}$ см, поверхностная плотность НК $\rho=1,0 \cdot 10^4$ см⁻², коэффициент диффузии $D_{\text{SiHCl}}=2$ см²/с, скорость потока газа в реакторе $V_Q=2$ см/с [13-15]. Тогда время диффузионного транспорта молекул SiHCl вдоль подложки составит $\tau=0,5 \cdot 10^{-2}$ с, а расстояние прохождения газа (путем конвективной диффузии) за это время – $\lambda=1,0 \cdot 10^{-2}$ см, что значительно меньше размеров ростовой площадки.

Последнее выражение показывает, что с изменением координаты реактора x уменьшается концентрация кремнийсодержащих молекул SiHCl , газовая смесь истощается, а вместе с ней уменьшается и скорость роста НК

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right). \quad (8)$$

Вид полученной функции вполне согласуется с экспериментальными результатами, свидетельствуя о том, что уменьшение скорости роста НК Si вдоль реактора обусловлено обеднением потока газа по мере прохождения его в реакторе. Как видно из формул (4) и (5), с увеличением поверхностной плотности НК ρ их скорость роста уменьшается, что согласуется с экспериментальными закономерностями. Обозначая $B = (2xD_{\text{SiHCl}}R)/(V_0 l_n)$, представим выражение (4) в виде

$$V = V_0 \exp(-B\rho). \quad (9)$$

Эффект влияния плотности центров ПЖК-кристаллизации на скорость роста НК (9) объясняется увеличением числа мест активных стоков Si на единицу длины пути прохождения газового потока над подложкой. С увеличением ρ истощение газовой смеси усиливается и, как следствие, усиливается конкуренция между НК в получении питания.

При малых плотностях (менее $1,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$) НК вырастают, не влияя друг на друга (начальные участки кривых 1 и 2 на рис. 2), поэтому для изолированных кристаллов адекватным описанием будет модель роста с каплей в бесконечной среде. В приближении стационарности газовой фазы (в отсутствии потока) область питания изолированного НК ограничивается размерами реактора R_T . Если вблизи некоторой капли катализатора находится другая капля, то она будет потреблять часть питающего материала (SiHCl) первой капли и понижать, тем самым, скорость роста соседнего НК.

Из приведенных выше рассуждений о диффузионном контроле процессов роста НК более ясный физический смысл приобретают и представления о зонах питания кристаллов.

Если время пребывания смеси над отдельной каплей агента-растворителя (конвективная диффузия)

$$\tau_k = \frac{2R}{V_Q}, \quad (10)$$

то линейный размер зоны, в которой преобладающей (более быстрой) является молекулярная диффузия компонентов, можно оценить как

$$R_z = \sqrt{D_{SiHCl} \tau_k} = \sqrt{\frac{2RD_{SiHCl}}{V_Q}}. \quad (11)$$

Для следующих исходных данных $D_{SiHCl}=2 \text{ см}^2/\text{с}$, $V_Q=2 \text{ см/с}$, $R=0,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ находим $R_z \approx 10^{-2} \text{ см}$. Аналогичные по порядку величины размеры зон питания обнаруживаются и в экспериментах (см. рис. 4 б). Как видим из (11), радиус зоны питания НК зависит от скорости потока газа и размеров капли катализатора.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что зоны питания – это области газовой фазы вокруг вершин растущих НК, из которых за время прохождения газовой смеси над кристаллом успевают продиффундировать по механизму молекулярной диффузии на поверхность капли кремнийсодержащие компоненты и, прежде всего, хлористоводородный кремний ($SiHCl$). По условиям симметрии зоны питания, возможно, рассматривать как сферы с радиусом, пропорциональным размерам капли катализатора.

Учитывая, что скорость роста НК практически прямо пропорционально увеличивается с увеличением скорости протекания газа в реакторе [5], при молекулярной диффузии скорость переноса $SiHCl$ через зону питания с концентрационным градиентом в одномерном случае можно выразить уравнением

$$J = C_g (x_{SiHCl}^0 - x_{SiHCl}), \quad (12)$$

где x_{SiHCl}^0 и x_{SiHCl} – молярные доли SiHCl в ядре газового потока и у поверхности капли катализатора, т. е. в начальной и конечной точках транспортного пути через зону питания, соответственно, а C_g – коэффициент массопереноса. Для приближения идеальных газов и при постоянном давлении соотношение (12) можно записать в виде

$$J' = C_g (p_{SiHCl}^0 - p_{SiHCl}), \quad (13)$$

где p_{SiHCl}^0 – парциальное давление SiHCl в объеме газовой фазы (ядре потока), p_{SiHCl} – парциальное давление SiHCl у поверхности капли катализатора. Если скорость химической реакции на поверхности капли катализатора, например, Au-Si превышает скорость массопереноса через зону питания, то молекулы SiHCl, достигающие капли приходят с ней в равновесие по кремнию. Тогда в выражении (13) значение p_{SiHCl} почти всегда можно принять равным равновесному парциальному давлению SiHCl у поверхности капли, а коэффициент массопереноса выразить как

$$C_g = \frac{D_{SiHCl} p_{SiHCl}^0}{R_c T R_z}, \quad (14)$$

где R_c – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Из сказанного следует, что в рассматриваемом случае роста НК с диффузионным характером режима нитевидной кристаллизации скорость переноса SiHCl через зону питания становится прямо пропорциональной градиенту концентраций в зоне питания, коэффициенту диффузии SiHCl и обратно пропорциональной радиусу зоны питания R_z .

Заключение. Разработаны представления о росте НК Si, основанные на предположении о диффузионном характере режима нитевидной кристаллизации. Наличие зон питания вокруг вершин растущих кристаллов, влияние

поверхностной плотности расположения НК на подложке и другие технологические факторы характеризуют газофазную молекулярную диффузию в зонах питания как лимитирующую стадию. В качестве лимитирующей стадии выступает диффузионный массоперенос кремнийсодержащих компонентов (прежде всего, SiHCl) через области газовой среды вокруг вершин растущих кристаллов. Из-за последовательного характера процесса скорость всех остальных стадий и стационарная скорость роста НК в целом определяются скоростью диффузии SiHCl в зонах питания. Зоны питания в газовой фазе возникают как результат конкуренции конвективного и молекулярного транспорта кремнийсодержащих компонентов к поверхности капли катализатора, имеют линейные размеры $R_z=(200\div 300)$ мкм, а перекрытие зон питания приводит к конкуренции НК в получении кристаллизуемого материала из газовой фазы. Радиус зоны питания зависит от скорости потока газа и размеров капли катализатора на вершине НК. Скорость переноса SiHCl через зону питания прямо пропорциональна градиенту концентраций в зоне питания, коэффициенту диффузии SiHCl и обратно пропорциональна радиусу зоны питания.

Список литературы

1. Schmidt V., Wittemann J. V., Gosele U. *Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties* // Advanced Materials. 2009. V.21. P. 2681-2702.
2. Hocevar M., IEmSmink G., Verheijen M., Akopian N., Zwiller V., Kouwenhoven L., Bakkers E. P. *Growth and optical properties of axial hybrid III–V/silicon nanowires* // Nature Communication. 2012. V. 3. P.1266-1272.
3. Nebolsin V.A., Shchetinin A.A., Natarova E.I. *Variation in Whisker Radius during Unsteady-State* // Inorganic Materials. 1998.V.34. N.2. P. 87-89.
4. Dubrovskii V. G. *Nucleation Theory and Growth Nanostructures*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2014. 601 p.

5. Небольсин В.А., Щетинин А.А. Капельный механизм роста нитевидных кристаллов из газовой фазы // Воронеж. гос. техн. универ. Воронеж. 2003. 422 с. Деп. в ВИНТИ 09.06.2005. №824-B2005.
6. Johansson J., Ghasemi M. *Composition of gold alloy seeded in GaAs nanowires in the nucleation limited regime* // Crystal Growth and Design. 2017. V.17. N.4. P. 1630-1635.
7. Небольсин В.А., Долгачев А.А., Дунаев А.И., Завалишин М.А. *Об общих закономерностях роста микро- и наноразмерных нитевидных кристаллов кремния* // Известия РАН. Серия физическая. 2008. Т.72. №9. С. 1285-1288.
8. Щетинин А.А., Козенков О.Д., Небольсин В.А. *Моделирование роста кристаллов* / Тезисы докладов II Всесоюзн. конф. по росту кристаллов. Рига. 1987. С. 160-162.
9. Щетинин А.А., Козенков О.Д., Небольсин В.А. *О зонах питания нитевидных кристаллов кремния* // Известия вузов. Физика. 1989. Т.32. №6. С. 115-116.
10. Небольсин В.А., Щетинин А.А., Даринский Б.М., Попова Е.Е. *Кинетика роста нитевидных кристаллов кремния в реакторе с горячими стенками* // Известия вузов. Физика. 1995. №10. С. 22-27.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко: в 4-х томах. Т.4. М.: Наука, 1979.
12. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 446 с.
13. Щетинин А.А., Даринский Б.М., Козенков О.Д., Небольсин В.А. *Модель начальной стадии роста нитевидных кристаллов кремния* // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т.26. №7. С. 1353-1357.
14. Небольсин В.А., Дунаев А.И., Долгачев А.А., Завалишин М.А., Сладких Г.А., Корнеева В.В., Ефремеев А.Ю. Критические параметры роста нитевидных кристаллов кремния по схеме пар→капельная жидкость→кристалл // Неорганические материалы. 2011. Т.47. №1. С. 15-20.

15. Небольсин В.А., Дунаев А.И., Шмакова С.С., Воробьев А.Ю., Богданович Е. В. Особенности проявления фазового размерного эффекта в дисперсной системе металл-кремний при росте нитевидных кристаллов // Неорганические материалы. 2015. Т.51. №9. С. 931-938.

References

1. Schmidt V., Wittemann J. V., Gosele U. *Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties* // Advanced Materials. 2009. V.21. P. 2681-2702.

2. Hocevar M., IEmSmink G., Verheijen M., Akopian N., Zwiller V., Kouwenhoven L., Bakkers E. P. *Growth and optical properties of the axial hybrid III-V / silicon nanowires* // Nature Communication. 2012. V. 3. P. 1266-1272.

3. Nebol'sin V.A., Shchetinin A.A., Natarova E.I. *Variation in Whisker Radius during Unsteady-State* // Inorganic Materials. 1998.V.34. N.2. P. 87-89.

4. Dubrovskii V. G. *Nucleation Theory and Growth Nanostructures*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2014. 601 p.

5. Nebolsin V.A., Shchetinin A.A. *Droplet Growth Mechanism of Thin Crystals from the Gas Phase*. // Voronezh. state. tech. Univer. Voronezh. 2003. 422 p. Dep. in the VINITI 09.06.2005. №824-B2005.

6. Johansson J., Ghasemi M. *Composition of gold alloy seeded in GaAs nanowires in the nucleation of a limited regime*. Crystal Growth and Design. 2017. V.17. N.4. P. 1630-1635.

7. Nebol'sin V.A., Dolgachev A.A., Dunaev A.I., Zavalishin M.A. *On the general patterns of growth of micro- and nanoscale filamentary silicon crystals* // Proceedings of the Russian Academy of Sciences. The series is physical. 2008. T.72. №9. P. 1285-1288.

8. Shchetinin A.A., Kosenkov O.D., Nebol'sin V.A. *Modeling of crystal growth* / Abstracts II All-Union. Conf. on the growth of crystals. Riga. 1987. P. 160-162.

9. Shchetinin A.A., Kosenkov O.D., Nebol'sin V.A. *About feeding zones of whiskers of silicon silicon* // *Izvestiya Vuzov. Physics*. 1989. T.32.№6. P. 115-116.
10. Nebol'sin V.A., Shchetinin A.A., Darinsky B.M., Popova E.E. *Kinetics of Growth of Filamentary Silicon Crystals in a Reactor with Hot Walls* // *Izvestiya Vuzov. Physics*. 1995. №10. P. 22-27.
11. Thermodynamic properties of individual substances / Ed. V.P. Glushko: in 4 volumes. V.4. Moscow: Nauka, 1979.
12. Molecular constants of inorganic compounds / Ed. K.S. Krasnov. Leningrad: Chemistry, 1979. 446 p.
13. Shchetinin A.A., Darinsky B.M., Kosenkov O.D., Nebol'sin V.A. *Model of the initial stage of growth of whiskers of silicon* // *Izvestiya AN SSSR. Inorganic materials*. 1990. T.26. №7. P. 1353-1357.
14. Nebolsin V.A., Dunaev A.I., Dolgachev A.A., Zavalishin M.A., Sladkikh G.A., Korneeva V.V., Efraimeev A.Yu. *Critical parameters of growth of whiskers of silicon by the scheme of a vapor-liquid liquid-crystal* // *Inorganic materials*. 2011. T.47. №1. C. 15-20.
15. Nebolsin V.A., Dunaev A.I., Shmakova S.S., Vorobyev A.Yu., Bogdanovich E.V. *Features of the manifestation of the phase size effect in the dispersed metal-silicon system with the growth of whiskers* // *Inorganic materials* . 2015. V.51. №9. C. 931-938.

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

Воробьев Александр Юрьевич – к.т.н., младший научный сотрудник НИС Воронежского государственного технического университета

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

Самофалова Алевтина Сергеевна – студент группы СТМ-161 Воронежского государственного технического университета

Корнеева Алла Николаевна – к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

УДК 678.762.2

**ПРИМЕНЕНИЕ ОЛИГОМЕРА ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ
ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИБУТАДИЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ВТОРИЧНЫМ ПЕНОПОЛИСТИРОЛОМ ДЛЯ ЗАЩИТНОЙ
ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Н.С. Никулина, Г.Ю. Вострикова*, А.И. Дмитренко, С.С. Никулин

¹*Воронежский институт ГПС МЧС России, Российская Федерация, 394052,
г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231;*

²*Воронежский государственный технический университет, Российская
Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84;*

³*Воронежский государственный лесотехнический университет, Российская
Федерация, 394087, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8;*

⁴*Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина,
Российская Федерация, 394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54 «А»*

** Адрес для переписки: Вострикова Галина Юрьевна, E-mail: vostr76-08@live.ru*

В статье представлены результаты исследований по применению олигомера из отходов нефтехимии для защитной обработки древесных материалов. Дозировка вторичного пенополистирола в олигомер из побочных продуктов производства полибутадиена варьировали от 10 до 40 %. Полученные древеснополимерные композиты осины исследованы на устойчивость к действию воды и влаги. Результаты свидетельствуют о том, что образцы обладают повышенными прочностными показателями и устойчивостью к действию воды и влаги. Таким образом, комплексное использование отходов и побочных продуктов позволяет утилизировать их и применять для защитной обработки изделий из древесины, что способствует повышению формостабильности и срока службы изделий.

Ключевые слова: нефтехимия, отходы, модификация, олигомеры, обработка, древесные материалы, водопоглощение, формостабильность

**THE USE OF THE OLIGOMER OF THE BY-PRODUCTS OF THE
PRODUCTION OF POLYBUTADIENE MODIFIED WITH A
SECONDARY STYROFOAM FOR PROTECTIVE TREATMENT
OF WOOD MATERIALS**

N. S. Nikulina, G. Yu. Vostrikova^{}, A. I. Dmitrenko, S. S. Nikulin*

¹*Voronezh Institute of State fire service of EMERCOM of Russia, Russian Federation, 394052, Voronezh, St. red banner, 231;*

²*Voronezh State Technical University, Russian Federation, 394006, Voronezh, 20-letia Oktiabria str., 84;*

³*Voronezh State Forestry University, Russian Federation, 394087, Voronezh, Timiryazev str., 8;*

⁴*Air force Academy. prof. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin, Russian Federation, 394064, Voronezh, St. Old Bolsheviks, 54 «And»*

** Corresponding author: Galina Yu. Vostrikova, E-mail: vostr76-08@live.ru*

The results of studies on the use of oligomer from waste petrochemicals for the protective treatment of wood materials are presented. The dosage of the secondary expanded polystyrene in the oligomer from the by-products of polybutadiene production varied from 10 to 40%. The obtained wood-polymer composites of aspen were investigated for resistance to the action of water and moisture. The results indicate that the samples have increased strength properties and resistance to water and moisture. Thus, the integrated use of waste and by-products allows them to be disposed of and used for the protective treatment of wood products, which contributes to improving the form stability and the service life of the products.

Keywords: *petrochemicals, waste, modification and processing of wood materials, oligomers, water absorption, formostabilnost*

Введение. В 21 веке, современный рынок строительных и отделочных материалов стремительно растет. Отмечается прогресс усовершенствования строительных технологий, приводящих к появлению на свет новых материалов. Однако, не смотря на огромный их выбор очень тяжело найти материалы, где было бы сочетание таких двух свойств – качество и доступность. В связи с этим в последнее время большое внимание уделяется комплексной переработке и использованию отходов и побочных продуктов различных производств. Комплексный подход к решению данного вопроса позволяет более полно и рационально использовать существующие отходы.

Так, например, на протяжении многих лет в производстве лакокрасочных материалов (ЛКМ) использовался олигомер, полученный на основе побочных продуктов производства полибутадиена (ПППБ) [1]. Наилучшим набором свойств обладали низкомолекулярные полимерные продукты (олигомеры) на основе ПППБ, полученные при содержании стирола в исходной мономерной смеси 70-80 %. Стирол – это вещество, которое ценно в первую очередь своей способностью легко полимеризоваться. Поэтому применяют его в основном для создания полимеров. Это одно из соединений, чьи свойства, образовывать естественные полимеры, было открыто очень давно. Производители получают из стирола, как полистирол, так и вспененный его аналог – пенопласт. На основе полистирола изготавливают клеи, лакокрасочные материалы (ЛКМ) и другие изделия подобного рода.

Стирол – неотъемлемая часть в производстве синтетического каучука. Снижение содержания дорогого и дефицитного стирола до 30-50 % при синтезе олигомеров из побочных продуктов нефтехимии приводит к ухудшению показателей качества получаемых ЛКМ [2].

Опубликованные результаты работ по применению олигомеров на основе отходов нефтехимии показали, что наилучшие результаты получены при использовании их для защитной обработки изделий из древесины. При этом наилучшие результаты получены при использовании в данном направлении олигомеров на основе отходов нефтехимии с высоким содержанием

стирола [3-4]. Вероятнее всего это связано с тем, что повышение содержание стирола в олигомере на основе отходов нефтехимии позволяет повысить его гидрофобность за счет уменьшения количества двойных связей, повышающих гидрофильность олигомера. Однако, необходимо понимать, что стирол это дорогой и дефицитный продукт, который широко используется при производстве первичных полимерных материалов. Поэтому высокостирольные полимерные материалы, полученные на основе побочных продуктов нефтехимии, обладают малой конкурентной способностью.

В настоящее время возникает множество задач и вопросов, где могли бы в промышленных масштабах найти применение олигомеры на основе ПППБ полученные с низким содержанием стирола в исходной мономерной смеси (шихте).

Из литературных данных известно, что в промышленном и гражданском строительстве широко используется пенополистирол в качестве теплоизоляционного материала (для утепления стен, полов, для защиты труб от промерзания, кровель, фундаментов). Огромным плюсом использования пенополистирола является его стоимость и возможность придания этому материалу практически любой формы. Полистирол за счет небольшой плотности, незаменим при реконструкции старых зданий, где изменение нагрузки на несущие поверхности сооружения порой критично [5].

На основе вышесказанного можно сделать предположение о том, что если часть первичного стирола заменить на вторичный пенополистирол (ВППС), то можно будет его использовать не только в производстве ЛКМ, но и для защитной обработки древесных материалов. При этом можно предположить, что по своим показателям олигомер ПППБ, полученный при низком содержании стирола и модифицированный вторичным пенополистиролом, будет приближаться к высокостирольному.

Экспериментальная часть

В подтверждение вышесказанного, олигомер ПППБ с содержанием стирола 40-50 % помещали в реактор, где смешивали с ВППС в количествах 10, 20, 30 и 40 % на олигомер. В течение 3-5 часов в присутствии кислорода воздуха и сиккатива приготовленные смеси подвергали термообработке при $200 \pm 5^\circ\text{C}$. Процесс можно также проводить и в дизельном топливе (растворител), имеющим температуру кипения $240-400^\circ\text{C}$. В ходе такого процесса происходила деструкция пенополистирола и олигомера, что способствовало появлению в структуре получаемого олигомера кислородсодержащих функциональных групп, повышающих его сродство к компонентам древесного вещества.

Основным исследованием данной работы было установление влияния полученных олигомеров на показатели образцов натуральной древесины различных пород, в частности осины. Отметим, дерево это своеобразное, отношение к нему неоднозначное. Например, в строительстве пиломатериалы из осины нельзя считать универсальными, они имеют свои преимущества и недостатки, в связи с этим применять их нужно только в отдельных конструкциях и для отдельных видов работ. В процессе установлено, что кислотное число получаемого модифицированного продукта зависит от количества вводимого ВППС и понижается с возрастанием ВППС с 10 до 40 % с 2,5 до 1,5 мг КОН/г, бромное число снижается с 117 до 81 мг $\text{Br}_2/100$ г.

Одним из перспективных направлений по использованию полученного продукта является защитная обработка древесины, ДВП, создание древесно-полимерных композитов и др. В данном направлении могут быть использованы такие олигомерные материалы, которые не могут быть использованы в технологии получения других композиционных материалов. Для модификации древесины использовали полимерный материал, полученный на основе олигомера ПППБ с ведением 10, 20, 30 и 40 % ВППС в виде 50 % раствора в толуоле с добавкой 5-6 % сиккатива марки НФ. С этой целью образцы древе-

сины осины погружали в приведенный выше олигомерный раствор и выдерживали в течение одного часа при температуре 80-100°C. После выдерживания в пропитывающем растворе, образцы осины извлекали из пропитывающего состава и после предварительной подсушки при комнатной температуре, их сушили в сушильном шкафу в течение 3-5 часов. За это время растворитель (толуол) удалялся из образцов, а в структурах древесины происходила сшивка молекул олигомера. Также в течение этого времени происходило взаимодействие функциональных групп олигомера с функциональными группами, содержащимися в макромолекулах целлюлозы, с образованием древесно-полимерного каркаса.

Необходимо учитывать, что существует огромная вероятность взаимодействия функциональных групп древесного вещества (целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином) с окисленным олигомером с образованием сложноэфирных и водородных связей, что способствует снижению такого недостатка пропитывающих веществ, как, выпотевание и вымываемость из изделий в процессе их эксплуатации.

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные результаты указывают на то, что наилучшими показателями обладают образцы древесины осины, пропитанные олигомерным составом на основе ПППБ с добавками 40 % ВППС. Такие высокие показатели образцов древесины осины подтверждают представленные выше соотражения о том, что получаемый продукт содержит меньшее количество двойных связей. Снижение неопределенности способствуют повышению гидрофильности, т. е. устойчивости к действию воды и влаги.

В таблице представлены показатели испытаний древесины осины на водопоглощение и разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях.

Таблица

Влияние содержания синтезированного олигомера на водопоглощение и разбухание образцов древесины осины

Показатели	Дозировка вторичного пенополистирола в олигомер из ПППБ, %				
	0	10	20	30	40
Содержание олигомера в древесине, %	16,6	17,2	15,2	13,8	14,7
Водопоглощение, %	$\frac{29,7}{72,0}$	$\frac{28,0}{69,8}$	$\frac{26,5}{68,1}$	$\frac{25,0}{66,3}$	$\frac{23,8}{61,5}$
Разбухание в радиальном направлении, %	$\frac{3,5}{6,7}$	$\frac{3,4}{6,6}$	$\frac{3,2}{6,1}$	$\frac{2,9}{5,9}$	$\frac{2,7}{5,6}$
Разбухание в тангенциальном направлении, %	$\frac{4,6}{8,6}$	$\frac{4,3}{8,3}$	$\frac{4,1}{7,9}$	$\frac{3,9}{7,5}$	$\frac{3,8}{7,7}$

Примечание: числитель – через 1 сутки; знаменатель – через 30 суток

Анализ экспериментальных данных позволяет предположить, что комплексное использование вторичного сырья, отходов и побочных продуктов позволяет утилизировать их в направлении создания пропитывающих составов для защитной обработки изделий из древесины. Данная обработка позволит повысить срок их службы.

Заключение. Полученные на основе побочных продуктов нефтехимии олигомерные материалы с успехом могут быть использованы для повышения формостабильности, устойчивости изделий из древесины к действию воды и влаги. Полученные древесно-полимерные композиты могут быть использованы в производстве строительных материалов, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности и действии других агрессивных сред.

Список литературы

1. Никулин С.С. Свойства пленкообразователей на основе отходов производства синтетического каучука [Текст] / С.С. Никулин, Ю.А. Сергеев, Г.В. Тертышник, И.Ю. Струкова, Н.Н. Шаповалова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1988. – N 4. – С. 60-61.

2. Никулина Н.С., Филимонова О.Н., Никулин С.С. Защитная обработка древесины низкомолекулярными сополимерами из отходов производства полибутадиена с пониженным содержанием стирола [Текст] / Н.С. Никулина, О.Н. Филимонова, С.С. Никулин // Производство и использование эластомеров. – 2005. – N 3. – С. 16-19.
3. Никулина Н.С., Филимонова О.Н., Дмитренков А.И., Никулин С.С. Влияние содержание стирола в низкомолекулярных сополимерах из побочных продуктов полибутадиена на свойства обработанной древесины березы [Текст] / Н.С. Никулина, О.Н. Филимонова, А.И. Дмитренков, С.С. Никулин // Научный вестник ВГЛТА.– 2009. – С. 105-110.
4. Никулина Н.С., Вострикова Г.Ю., Дмитренков А.И., Филимонова О.Н., Никулин С.С. Нефтеполимерная смола на основе фракции C₉ – модификатор древесноволокнистых плит // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2016. № 5 (353). С. 167-176.
5. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционного материала (варианты) Хозин В.Г., Санникова В.И., Вороновский Н.Е., Шахмина Т.Б., Лисов В.В. патент на изобретение RUS 2072166.

References

1. Nikulin S.S. Properties of film-forming agents on the basis of synthetic rubber waste [Text] / S.S. Nikulin, Yu.A. Sergeev, G.V. Tertyshnik, I.Yu. Strukova, N.N. Shapovalova // Paint and varnish materials and their application. 1988, no 4, pp. 60-61 (in Russian).
2. Nikulina N.S., Filimonova O.N., Nikulin S.S. Protective treatment of wood with low-molecular copolymers from waste products of polybutadiene with a reduced content of styrene [Text] / N.S. Nikulina, O.N. Filimonova, S.S. Nikulin // Production and use of elastomers. 2005, no 3, pp. 16-19 (in Russian).
3. Nikulina N.S., Filimonova O.N., Dmitrenkov A.I., Nikulin S.S. Influence of styrene content in low-molecular copolymers from polybutadiene by-products

on the properties of treated birch wood [Text] / N.S. Nikulina, O.N. Filimonova, A.I. Dmitrenkov, S.S. Nikulin // Scientific Herald of VGLTA. 2009, pp. 105-110 (in Russian).

4. Nikulina N.S., Vostrikova G.Yu., Dmitrenkov A.I., Filimonova O.N., Nikulin S.S. The petroleum polymer resin based on the C9 fraction is a modifier of wood fiber boards // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Forest Journal. 2016, no. 5 (353), pp. 167-176 (in Russian).

5. Feedstock mixture for manufacturing heat-insulating material (variants) Khozin V.G., Sannikova V.I., Voronovskiy N.E., Shakhmina T.B., Lisov V.V. patent for invention RUS 2072166 (in Russian).

Никулина Надежда Сергеевна – старший преподаватель кафедры пожарной безопасности объектов защиты Воронежского института ГПС МЧС России

Вострикова Галина Юрьевна – к.х.н., доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Дмитренков Александр Иванович – к.т.н., доцент кафедры химии Воронежского государственного лесотехнического университета

Никулин Сергей Саввович – д.т.н., профессор ВУНЦ ВВС Военно-воздушной академии им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина

УДК 666.3.032

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА ПРИ ЖЕСТКОМ И ПЛАСТИЧЕСКОМ СПОСОБАХ ФОРМОВАНИЯ

С.В. Черкасов*, А.Е. Турченко, М.П. Степанова, Т.И. Шелковникова

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

**Адрес для переписки: Черкасов Сергей Васильевич, E-mail: s_v_cherkasov@mail.ru*

В статье рассмотрены процессы формирования структуры керамического кирпича на основе суглинка Воронежской области при «жестком» и пластическом способе формования. Оценено влияние влажности на усадочные деформации, плотность и прочность сырца, физико-механические свойства обожженных керамических образцов. Показано неравномерное деформирование образцов в процессе воздушной усадки при «жестком» способе формования. Установлено, что пластический способ формования, в сравнении с «жестким», создаёт структуру сырца, характеризующуюся равномерными усадочными деформациями при сушке и обжиге, что обеспечивает достижение более высоких прочностных показателей обожженных изделий.

Ключевые слова: керамический кирпич, жесткий и пластический способы формования, влажность, усадочные деформации, прочность при сжатии

THE STRUCTURE FORMATION OF CERAMIC BRICKS WHEN RIGID AND PLASTIC METHODS OF FORMATIO

S.V. Cherkasov *, A.E. Turchenko, M.P. Stepanova, T.I. Shelkovnikova

*Voronezh State Technical University. Russian Federation.
394006, Voronezh, ul. 20th Anniversary of October, 84*

**Address for correspondence: Cherkasov Sergey Vasilyevich, E-mail: s_v_cherkasov@mail.ru*

In the article processes of formation of a structure of a ceramic brick on the basis of a loam of the Voronezh area at «rigid» and plastic method of molding are considered. The influence of humidity on shrinkage deformations, density and strength of raw material, physical and mechanical properties of fired ceramic samples is estimated. Uneven deformation of samples in the process of air shrinkage is shown with a «hard» molding method. It is established that the plastic molding method, in comparison with the rigid one, creates a raw structure characterized by uniform shrinkage de-formations during drying and firing that provides achievement of higher strength indicators of the burned-down products.

Keywords: *ceramic brick, hard plastic, and the ways form, humidity, UAH deformation strength at Sat*

Введение. Применение керамического кирпича в современном строительстве остается традиционным и занимает около 50 % рынка стеновых материалов. Но разброс прочностных показателей керамического кирпича в пределах марки достигает до 20 % при сжатии. Основной причиной этого является нестабильность параметров технологического процесса формования глиняной массы, обусловленных ограниченной возможностью управления процессом формования [1]. Совершенствование процесса формования керамического кирпича, направленное на повышение стабильности их прочностных показателей достигается развитием представлений о процессах формирования структуры на всех технологических этапах.

В ВГТУ (ВГАСУ) на кафедре технологии строительных материалов, изделий и конструкций накоплен значительный объем знаний при изучения процессов раннего структурообразованием строительных композитных материалов. За прошедшие годы были получены результаты научного и практического характера, определяющие процессы раннего структурообразования для систем «глина – вода», «каолин – вода», «пресс-порошок – вода» (пресс-порошок для производства облицовочной плитки и керамического кирпича) [2, 3, 4]. Под ранним структурообразованием принято понимать период, начинающийся с момента смешения исходных сырьевых компонентов, и оканчивающийся получением сырца изделия. То есть это период, в котором процессы структурообра-

зования и упрочнения определяются пока еще не химическими, а физико-химическими процессами, которые обусловлены балансом внутренних и внешних сил перемешиваемой и уплотняемой дисперсной системы.

Установлено [2, 3, 4], что влажностное состояние глинисто-водной дисперсии обуславливает плотность, прочность сырца и керамического камня, величину внешнего уплотняющего воздействия (давления прессования).

Вместе с тем, следует отметить, что мало внимания уделено усадочным деформациям керамических материалов, а усадка является одним из определяющих качество сырца и черепка фактором.

Величина воздушной усадки зависит от технологических свойств шихты (минеральный и гранулометрический состав, использование корректирующих добавок, формовочной влажности, степени гомогенизации шихты, глубины вакуумирования, давления формования, однородности истечения отдельных зон бесконечного бруса, тепло влажностного режима сушки и т. д.). По отрасли величина воздушной усадки может составлять от 4 до 12 % (средние значения 5-6 %) [5]. При этом в зависимости от изменения исходных параметров величина воздушной усадки может отличаться на 1-2 % от среднего значения.

Установлено, что к увеличению величины воздушной усадки приводит увеличение формовочной влажности, уменьшение количества песчаной фракции в составе шихты, снижение давление формования, более мягкий режим сушки.

Величина огневой усадки зависит от свойств шихты, температурного режима обжига, плотности сырца, остаточной влажности сырца, особенностей аэродинамического режима и градиента температуры внутри печи. По отрасли величина огневой усадки может составлять от 0 до 5 % (средние значения 0-1 %) [5]. Величина огневой усадки прямо связана с полнотой протекания необратимых физико-химических процессов при обжиге. Известно, что к повышению величины огневой усадки приводит увеличение как максимальной температуры обжига, так и времени выдержки при заданных температурах [4].

Поэтому теоретический и практический интерес представляют данные, связывающие изменение влажностного состояния материала и его усадочные деформации. При этом, величина формовочной влажности определяет метод формования изделий.

В ранее выполненных исследованиях был подробно исследован метод полусухого прессования керамических изделий [2, 3] характеризующийся влажностью шихты 6-10 %. В тоже время известно, что наиболее морозостойкие и высокопрочные керамические материалы получены пластическим методом формования [6], при котором формовочная влажность составляет 18-20 %. Промежуточные величины влажностного состояния глинистой дисперсии между полусухим и пластическим способами формования, используются при жестком способе формования. Однако, накопленный в настоящее время научно-производственный потенциал не позволяет получать высокого качества изделий при использовании технологии жесткого формования.

Поэтому является актуальным получение новых данных, позволяющих производству наладить выпуск качественной керамики в т.ч. и строительной (кирпича, камня и др.) при использовании технологии жесткого формования.

Цели и задачи исследования

Основной целью работы является исследование влияния влажностного состояния формовочной смеси на величину усадочных деформаций и физико-механические свойства глиняного и керамического камня, формируемого жестким и пластическим способами.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Исследовать влияние формовочной влажности водно-глинистой дисперсии и метода формования на среднюю плотность сырца и керамического камня.
2. Исследовать влияние формовочной влажности водно-глинистой дисперсии и метода формования на величину усадки в горизонтальном и вертикальном направлениях образцов сырца и керамического камня.

3. Исследовать влияние формовочной влажности водно-глинистой дисперсии и метода формования на прочность при сжатии сырца и керамического камня.

Экспериментальная часть

В работе использовалась глинистое сырье масловского месторождения Воронежской области Боево – II. Данное сырье характеризуется умеренной пластичностью (число пластичности – 8,1) и высокой чувствительностью к сушке глина высокочувствительная (55 с до появления трещин на свежесформованном образце при испытании по методу облучения лучистыми тепловыми потоками). Глина засорена карбонатными примесями. Химический состав сырья представлен в таблице 1, а гранулометрический в таблице 2.

Таблица 1

Химический состав глинистого сырья месторождения Боево – II

Содержание оксидов, %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	SiO ₃	п.п.п
66,08	11,41	4,95	4,96	2,14	0,20	8,06

Глина классифицируется по содержанию Al₂O₃ + TiO₂ как «кислая». По огнеупорности глина легкоплавкая (1180° С).

Таблица 2

Гранулометрический состав глинистого сырья месторождения Боево – II

Содержание частиц, %				
Более 0,06	0,01...0,06	0,005... 0,01	0,001...0,005	менее 0,001
14,9	28,45	6,95	10,8	38,9

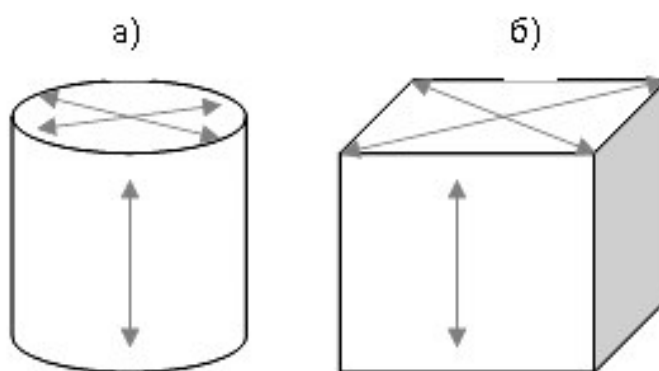
Сырье высушивалось при температуре 105-110°С и подвергалось 2^х-стадийному измельчению с помощью дробилки и бегунов. Полученный порошок просеивался через сито № 0135 и высушивался в сушильном шкафу при

температуре 105-110°C до сухого состояния, после чего использовался для формования опытных образцов.

В представленных исследованиях, на основании ранее полученных результатов [2.4], принят диапазон влагосодержания 0,125...0,24. Формование образцов осуществлялось двумя методами. При $В/Т = 0,125; 0,15; 0,175; 0,2; 0,225$ использовалось статическое одностороннее формование при давлении 20 МПа жесткое формование, при $В/Т = 0,24$ (нормальная формовочная влажность) – пластическое формование (полученная формовочная масса укладывалась в стальную форму и уплотнялась вручную).

При изостатическом формовании получали образцы в форме цилиндра диаметром 5 см и высотой около 5 см, а при формовании на основе смеси с нормальной формовочной влажностью получали образцы-кубы с ребром 5 см. Для каждой влажности изготавливалась партия в 12 образцов.

Для определения усадки на образцах с помощью штангенциркуля наносились метки базовых отрезков. В горизонтальном направлении метки наносились на верхнем основании во взаимно-перпендикулярных направлениях, в вертикальном направлении – с двух противоположных сторон фигур. Схема измерений представлена на рисунке 1.



а) – на цилиндрах, б) – на кубах
Рис. 1. Схема определения усадки

Затем в течение 7 суток осуществлялась выдержка образцов при температуре воздуха 20...22°C и относительной влажности – 65...75 %. После выдерж-

ки образцы помещались в сушильный шкаф, где при ступенчато возрастающей температуре ($45^{\circ}\text{C} - 2$ сут; $+ 60^{\circ}\text{C} - 2$ сут; $+ 75^{\circ}\text{C} - 2$ сут; $+ 90^{\circ}\text{C} - 2$ сут) высушивались до постоянной массы. После охлаждения образцы осматривались, взвешивались и обмерялись. Вычислялись значения средней плотности сухого сырца и воздушной усадки. Затем образцы делились на две равные партии по шесть близнецов в каждой. Образцы одной партии испытывались на сжатие, а образцы другой партии помещались в муфельную печь, где подвергались обжигу с выдержкой при максимальной температуре 1000°C 3 часа. После охлаждения образцы осматривались, взвешивались и обмерялись. Вычислялись значения средней плотности керамического камня, огневой и общей усадки. Затем образцы подвергали испытанию на сжатие.

Результаты и их обсуждение

Выбранный влажностный диапазон достаточен для объективной оценки процессов раннего и окончательного структурообразования керамических материалов. Установлено, что в случае использования жесткого формования рациональный влажностный диапазон для получения глиняного и керамического камня оказался в пределах от 0,15 до 0,20.

Интерес вызывает, и формовочная масса с нормальной формовочной влажностью: процесс ее уплотнения характеризовался весьма незначительными усилиями. В этом случае средняя плотность и сырца и керамического камня оказалась значительно выше плотности всех образцов жестко формуемых при давлении 20 МПа. Этот момент объясняется тем, что баланс капиллярных сил сцепления и расклинивающих пленочных сил способствует самоуплотнению водно-глинистой дисперсии, и соответственно, отформованного сырца и керамического камня.

Результаты исследования усадки показывают, что для жестко отформованных структур увеличение плотности, как правило, приводит к увеличению воздушной усадки и в вертикальном, и в горизонтальном направлениях. Огне-

вая же усадка имеет обратную зависимость от плотности сырца. Так, при $V/T=0,175$ огневая усадка составила 0,98 % в горизонтальном направлении и 0,47 % – в вертикальном направлении, а для нормальной формовочной влажности (0,24 %) усадка оказалась 0,77 % в обоих направлениях.

Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты определения усадочных деформаций и средней плотности высушенных и обожженных образцов

Формовочная влажность, %	Средняя плотность кг/м3	Линейная усадка, %					
		По ширине образцов			По высоте образцов		
		Воздушная, Lв	Огневая, Lо	Полная, Lп	Воздушная, Lв	Огневая, Lо	Полная, Lп
Жесткий способ формования							
12,5	1970/1740	0,8	1,5	1,5	0,9	0,4	1,1
15	1980/1830	0,8	1,5	1,5	1,5	0,9	1,7
17,5	2000/1850	1	2,9	3,9	2,5	0,5	3,7
20	1980/1840	1,1	2	2,1	1,7	1,6	1,9
22,5	1910/1740	1,1	4,5	5,2	3,5	1,8	3,8
Пластический способ формования							
24	2080/1870	8	0,6	8,6	7,2	0,7	8,5

Примечание: В числителе средняя плотность высушенных образцов, в знаменателе обожженных образцов, с выдержкой при максимальной температуре 1000°C.

Причиной отмеченного является использование одностороннего статического прессования [7]. В этом случае в прессовке возникают поля внутренних напряжений, которые после снятия прессового давления трансформируются в поля деформаций упругого расширения.

Внешний осмотр образцов, произведенный после сушки и обжига показал, что после сушки образцы сохранили свою целостность и не приобрели видимых трещин, а после обжига на образцах низкой формовочной влажности (0,125-0,2) появились трещины. Причиной этого является то, что при сушке (45-90°C) адсорбционная влага остается в глине, снижает усадочные деформации. без трещинообразования материал. При обжиге оставшаяся влага интенсивно испаряется, с разрешением структуры сырца и образуются на поверхности трещины.

Результаты испытания показывают, что средняя плотность сырца в значительной мере влияет на прочность керамического камня (табл. 4). Так, при влажности 0,175 получен наиболее прочный керамический камень. Самые значительные прочности были получены на образцах, формируемых из смеси с нормальной формовочной влажностью. Их прочность оказалась на 45 % выше прочности прессованных образцов.

Таблица 4

Результаты определения предела прочности при сжатии высушенных и обожженных образцов

Формовочная влажность, %	Пористость полная, %		Предел прочности при сжатии, МПа	
	высушенных	обоженных	Высушенных	Обоженных
Жесткий способ формования				
12,5	27	30,4	10	13
15	26,7	26,8	13	24,5
17,5	25,9	26	16	34
20	26,7	26,4	14	28
22,5	29,3	30,4	11	25,5
Пластический способ формования				
24	22,9	25,2	13	39

Следует также отметить, что образцы, которые после сушки характеризовались большей плотностью, и в ходе обжига имели большее количество «жидкой фазы», деформировались по объему. Образцы с меньшей плотностью обладали меньшим коэффициентом температуропроводности, что и обусловило недожог и недобор прочности при сжатии.

В результате исследований установлено, что самые значительные прочности при сжатии были достигнуты при минимальной влажности для жесткого формования (0,125) и нормальной формовочной влажности пластического формования (0,24). Это можно объяснить тем, что при больших В/Т формируемая смесь представляет собой трехфазную систему. Эта система при уплотнении в герметичной пресс-матрице способна сохранять в себе защемленный воздух, в результате чего и возникает избыточное давление газовой фазы. После снятия давления имеет место обратное расширение сырца, которое и приводит к возникновению в нем горизонтальных полей напряжений и деформаций.

Заключение. 1. Установлено, что формование сырца с помощью одностороннего статического прессования обуславливает создание анизотропной структуры сырца, и соответственно, керамического камня. Отмечено неравномерное деформирование образцов в процессе воздушной усадки при жестком способе формования.

2. Выявлено, что при повышении формовочной влажности глинистой дисперсии при жестком способе формования прочность при сжатии керамического черепа снижается.

3. Установлено, что пластический способ формования обеспечивает более равномерные усадочные деформаций и более высокие прочностные показатели, в сравнении с жестким способом.

Список литературы

1. Галицков С.Я., Галицков К.С., Назаров М.А. Математическое моделирование формования керамической массы в шнековом прессе как объекта автоматизации производства кирпича /Промышленное и гражданское строительство. 2014. № 3. С. 25-29.

2. Шмитько Е.И., Суслов А.А., Перцев А.В., Турченко А.Е. Влияние межфазных взаимодействий на процессы раннего структурообразования в глиняно-водных дисперсиях // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы четвертых академических чтений РААСН. Пенза: изд. ПГАСА, 1998. Ч 1. С. 182-183.

3. Суслов А.А., Турченко А.Е., Шмитько Е.И. Влияние химических добавок на процессы прессформования и свойства керамических изделий // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы шестых академических чтений РААСН. Иваново: изд. ИГАСА, 2000. Ч 1. С. 182-183.

4. Турченко А.Е., Суслов А.А. Повышение качества керамических материалов с использованием ионогенных добавок пав. Монография / А. Е. Турченко, А. А. Суслов; М-во образования и науки Российской Федерации, Федераль-

ное гос. Бюджетное образовательное учреждение высш. Проф. Образования «Воронежский гос. Архитектурно-строит. Ун-т». Воронеж, 2012.

5. Погребенков В.М. Абакумов А.Е., Марков К.В, Горбатенко В.В. Пути улучшения структуры бруса при пластическом формовании керамического кирпича. Строительные материалы. 2011. №. 2.

6. Суслов А.А., Усачев А.М., Турченко А.Е., Черных Д.Н. Сравнительный анализ различных способов массоподготовки и формования стеновых керамических изделий // Научный вестник воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2013. № 6. С. 50-55.

7. Frank Händle Extrusion in Ceramics. Springer Berlin Heidelberg New York, 2007, 470 p.

References

1. Galitskov S.Ya., Galitskov K.S., Nazarov M.A. Mathematical simulation of molding of ceramic mass in a screw press as an object of automation of brick production / Industrial and civil construction. 2014. № 3. P. 25-29.

2. Shmitko EI, Suslov AA, Pertsev AV, Turchenko A.E. Influence of inter-phase interactions on the processes of early structure formation in clay-water dispersions // Modern problems of building materials: Materials of the fourth academic readings RAASN-Penza: ed. PGAASA, 1998. P.1. p. 182-183.

3. Suslov AA, Turchenko AE, Shmitko EI Influence of chemical additives on molding processes and properties of ceramic products // Modern problems of building materials science: Materials of the sixth academic readings of RAASN. - Ivanovo: ed. IGASA, 2000. P.1. p. 182-183.

4. Turchenko AE, Suslov AA Improving the quality of ceramic materials using ionic additives Pav. Monograph / AE Turchenko, AA Suslov; Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Federal State. Budget educational institution. Prof. Formation «Voronezh State Architectural-Building Un-t» Voronezh, 2012.

5. Pogrebenkov VM Abakumov A. Ye., Markov K. V, Gorbatenko V. V. Ways to improve the structure of the beam during the plastic molding of ceramic bricks. Construction Materials. 2011. No. 2

6. Suslov AA, Usachev AM, Turchenko AE, Chernykh DN Comparative analysis of various methods of mass preparation and molding of wall ceramic products // Scientific herald of the Voronezh State Architectural and Construction University. Series: physical and chemical problems and high technologies of building materials science. 2013. No. 6. P. 50-55.

7. Frank Händle Extrusion in Ceramics. Springer Berlin Heidelberg New York, 2007. 470 p.

Черкасов Сергей Васильевич – доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университет

Турченко Алла Евгеньевна – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университет

Степанова Мария Петровна – к.т.н., старший преподаватель кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университет

Шелковникова Татьяна Иннокентьевна – к.т.н., доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университет

УДК 691.27:666.96.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА И ДОЗИРОВКИ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНОЙ НАНОДОБАВКИ НА ОСНОВЕ SiO₂

О.В. Артамонова¹, М.А. Шведова^{1}, И.В. Останкова²*

1 Воронежский государственный технический университет,

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

2 Воронежский государственный университет, Российская Федерация,

394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

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

Гидролизом и последующей конденсацией водного раствора кристаллогидрата силиката натрия синтезированы наноразмерные частицы (НРЧ) SiO₂, на основе которых получены комплексные нанодобавки (КНД) состава наноразмерный кремнезём – суперпластификатор (СП), с различной дозировкой СП. С помощью методов физико-химического анализа проведена идентификация полученных КНД, также изучена их устойчивость во времени. Определена оптимальная дозировка различных марок СП, позволяющая получить наноразмерные частицы SiO₂ (5-10 нм) и обеспечивающая устойчивость полученных КНД до 7 дней с момента синтеза.

Ключевые слова: система SiO₂-H₂O, суперпластификатор, комплексная нанодобавка, наномодифицирование

**INVESTIGATION OF INFLUENCE OF TYPE AND DOSAGE
SUPERPLASTIFIZIER ON THE STABILITY OF COMPLEX
NANOADDITIVE BASED ON SiO₂**

O.V. Artamonova¹, M.A. Shvedova^{1}, Ostankova² I.V.*

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

*2 Voronezh State University, Universitetskaya ploshchad, 1, Voronezh,
394018, Russian Federation*

**Corresponding author: Mariia A. Shvedova, E-mail: marishwedowa@mail.ru*

Nanosized SiO₂ particles was synthesized by hydrolysis and subsequent condensation of the water complex of sodium silicate crystals. Complex nanoadditive (CNA) composition nanoscale silica – superplasticizer with various dosage of superplasticizer different brand based on nanoparticles SiO₂ was obtained. Using the methods of physical and chemical analysis, identification of the CNA was carried out, and also their stability over time was studied. The optimal dosage of different SP brands was determined, which makes it possible to obtain nanosize SiO₂ particles (5 ± 10 nm) and ensure the stability of the obtained CNA up to 7 days from the moment of synthesis.

Keywords: *system SiO₂-H₂O, superplasticizer, complex nanoadditive, nanomodification*

Введение. В последнее время в качестве добавки к цементным растворам активно используется микродисперсный кремнезем, как самостоятельно, так и в сочетании с различными СП. Небольшой размер частиц и кристаллохимическая природа, сходная с гидросиликатом кальция, позволяет ему встраиваться в структуру цементного камня, а также выступать в качестве центров кристаллизации. В тоже время, частицы микродисперсного кремнезема состоят из диоксида кремния в некристаллической (аморфной) форме, который обладает высокой удельной поверхностью, что позволяет ему проявлять высокую пуццолановую активность [1-4].

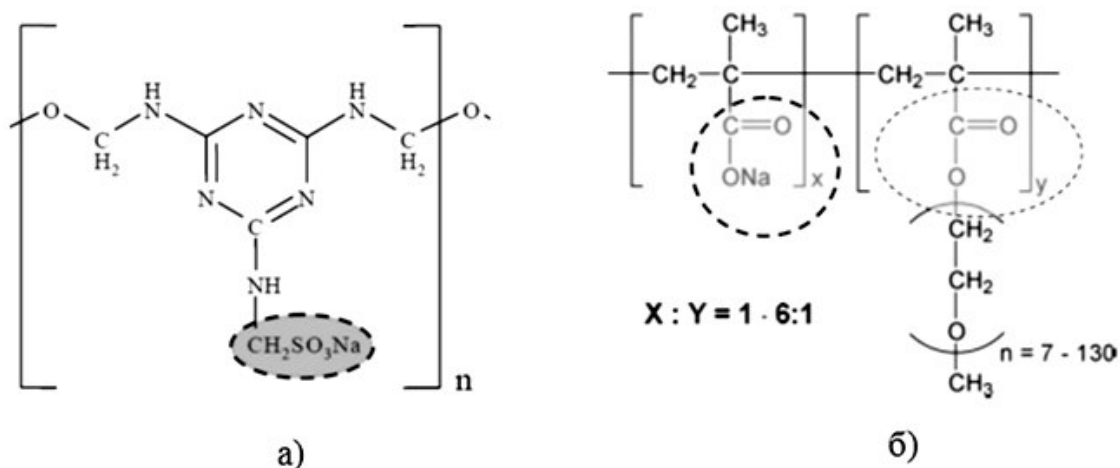
Введение в цементную смесь нанодобавок на основе SiO_2 также может быть перспективным. Однако, это затруднено в настоящее время по двум причинам. Во-первых, при синтезе система $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ склонна к агломерации, при этом размер частиц быстро увеличивается. То есть, данная система является термодинамически неравновесной и имеет высокое значение поверхностной энергии на границе раздела фаз, что способствует её переходу в более энергетически выгодное состояние, в результате чего в изотермических условиях частицы, присутствующие в этой системе начинают коагулировать, образуя агрегаты. Во-вторых, очень сложно распределить НРЧ SiO_2 по всему объему материала, так как он вводится в очень малых количествах (десятые и сотые доли процента по отношению к массе цемента). Эти задачи можно решить следующим образом. Для достижения равномерного распределения НРЧ SiO_2 в цементной композиции целесообразно вводить их в высокодисперсном состоянии, например, в виде золя, жидкая фаза которого может выступать в роли воды затворения (с учётом рассчитанной массовой доли SiO_2 от массы цемента) при получении строительных растворов и материалов на основе цементных систем [1]. При этом стоит использовать СП, который при введении в гидрозоль оксида кремния обеспечит золю агрегативную устойчивость за счет того, что молекулы СП адсорбируются на поверхности НРЧ SiO_2 , что может способствовать уменьшению избыточной поверхностной энергии и образованию сольватного слоя. Согласно теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека при сближении частиц сольватные слои перекрываются, в результате чего действие отталкивающих сил возрастает, а стремление частиц системы к коагуляции с образованием агрегатов, соответственно, уменьшается, при этом сохраняется размер частиц в нанодисперсном диапазоне. Кроме того, введение СП в синтезируемую систему поможет в решении проблемы равномерного распределения частиц нанокремнезема в цементном композите [5].

Таким образом, целью данной работы является разработка методики золь-гель синтеза наноразмерной системы кремнезём – СП и установление опти-

мальной дозировки данного СП от массы жидкой фазы, которая обеспечит устойчивость получаемой КНД.

Экспериментальная часть

Синтезировали КНД, с содержанием НРЧ SiO_2 0,01 % от массы цемента. Для синтеза КНД использовали силикат натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) марки ХЧ (ГОСТ 50418-992), уксусную кислоту (CH_3COOH), марки ХЧ, ГОСТ 61-75, соляную кислоту (HCl), марки ХЧ, ГОСТ-3118-77, дистиллированную воду (ГОСТ 6709), СП Sika[®] ViscoCreate[®] 20 Gold ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$), Sika[®] ViscoCreate[®] 20 HE ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) и Glenium[®] ACE 30 (FM) ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$) которые представляют собой водные растворы модифицированных поликарбоксилатных эфиров, а также СП Sikament[®] FF ($\rho = 1,23 \text{ г/см}^3$) на основе меламинсульфоната. Структурные формулы некоторых СП представлены на рисунке 1.



а) на основе меламинсульфоната; б) на основе поликарбоксилатных эфиров

Рис. 1. Структурные формулы СП

КНД получали методом обратного титрования исходного раствора силиката натрия соляной или уксусной кислотой. Золь синтезировали при постоянной температуре 25°C , время синтеза варьировалось от 20 до 30 минут (более подробно методика синтеза КНД изложена в работе [1]). При постоянном пере-

мешивании систему $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ стабилизировали раствором СП. Содержание СП составляло 0,2; 0,3; 0,4 и 0,8 % от массы жидкой фазы. Изменение массовой доли СП производилось с целью установления их минимального количества, при котором обеспечивается устойчивость НРЧ SiO_2 . Выбор и дозировка СП связаны с их физико-химическими свойствами: СП имеют одинаковую химическую природу, но различное химическое строение (рис. 1) и плотность, в связи с чем могут по разному влиять на рост НРЧ в системе $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Для полученных КНД проводили измерение размеров частиц методом динамического рассеяния света (ДРС) на спектрометре Photocor Complex в течение 7 суток. Форму и размер частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Transmission Electron Microscope H-9500. Качественный и количественный состав полученных КНД определяли с помощью методов инфракрасной (ИК) спектроскопии на ИК-спектрометре VERTEX 70, а также с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL X'TRA.

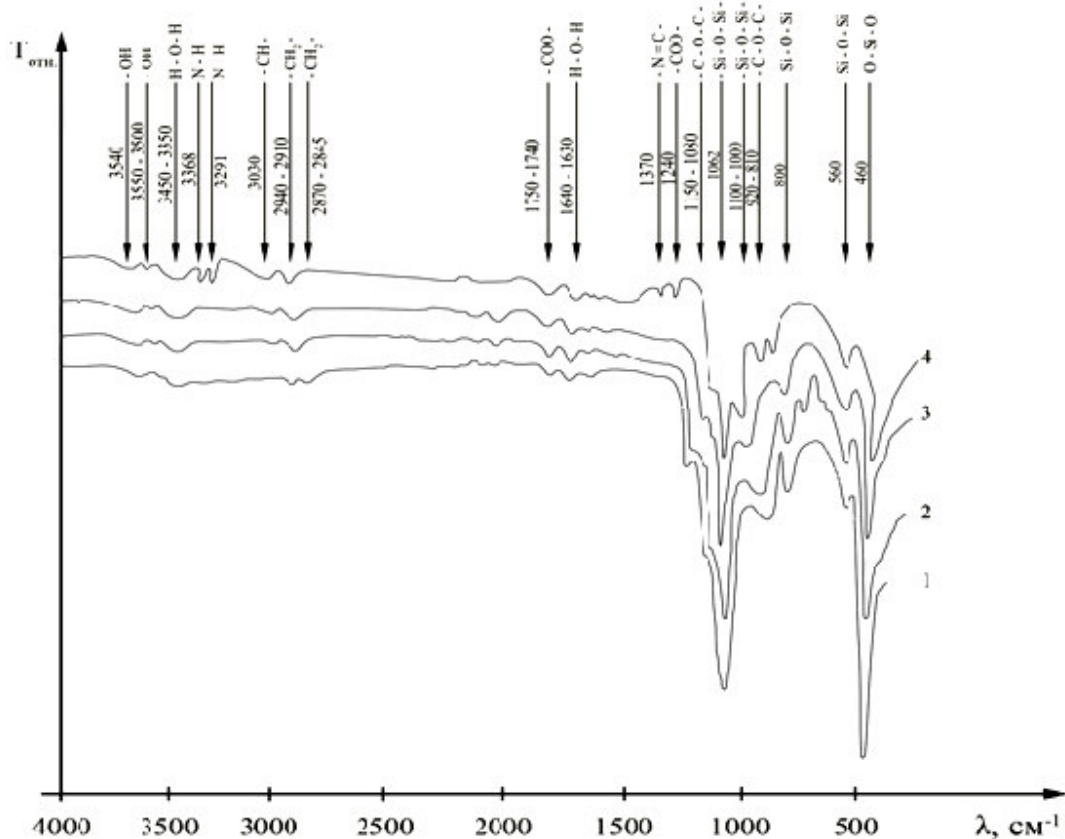
Результаты и их обсуждение

По данным РФА синтезированные КНД являются рентгеноаморфными, так как на полученных рентгенограммах не присутствуют выраженные пики интенсивности.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры для полученных систем. На данных спектрах отмечены характеристические полосы поглощения, относящиеся к различным функциональным группам, присутствующим в полученных добавках.

Анализируя полученные данные (рисунок 2, таблица 1) можно выделить полосы поглощения для связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 1062, 1100-1000 cm^{-1} (сильные) и 800, 560 cm^{-1} (слабые); полосы 1100-1000 cm^{-1} , характеризующие деформационные колебания, и остальные полосы, которые характеризуют валентные колебания. Наблюдаются полосы для группы –ОН 3540, 3550-3500 cm^{-1} (слабые). Шарообразная форма полученных НРЧ позволяет отнести синтезированные системы к островным силикатам, для водородных форм которых и характерно наличие катионной ОН-группы. В ИК-спектрах полученных КНД присутствуют полосы поглощения в областях 3450-3350 cm^{-1} и 1640-1630 cm^{-1} , которые соответствуют

валентным и деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды [6, 7]. Также присутствуют полосы поглощения, характерные для функциональных групп органических соединений. Например, полосы, которым соответствуют области поглощения $1750\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ и 1240 см^{-1} характерны для валентных и деформационных колебаний связи С–О в карбоксильной группе – COO; полосы, лежащее в областях $1150\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ и $920\text{--}810\text{ см}^{-1}$ характерны для валентных колебаний связи С–О в сложных эфирах $R'\text{--COOR}$; полосы, соответствующие областям $2940\text{--}2910\text{ см}^{-1}$ и $2870\text{--}2845\text{ см}^{-1}$ характерны для валентных колебаний связи С–Н углеводородного радикала – CH_2 –.



1 – система SiO_2 – Sika[®] ViscoCreate[®] 20 Gold; 2 – система SiO_2 – Sika[®] ViscoCreate[®] 20 HE;
3 – система SiO_2 – Glenium[®] ACE 30 (FM); 4 – система SiO_2 – Sikament[®] FF

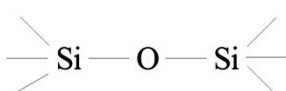
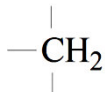
Рис. 2. ИК – спектры различных систем, через 7 суток от начала синтеза

Наличие характеристических полос поглощения, типичных для функциональных групп органических соединений связано с тем, что в синтезированных КНД присутствует СП, который имеет органическую природу. Стоит отметить, что идентифицируемое в синтезированных системах смещение полос колеба-

ний свидетельствуют о взаимном влиянии групп атомов неорганической и органической природы.

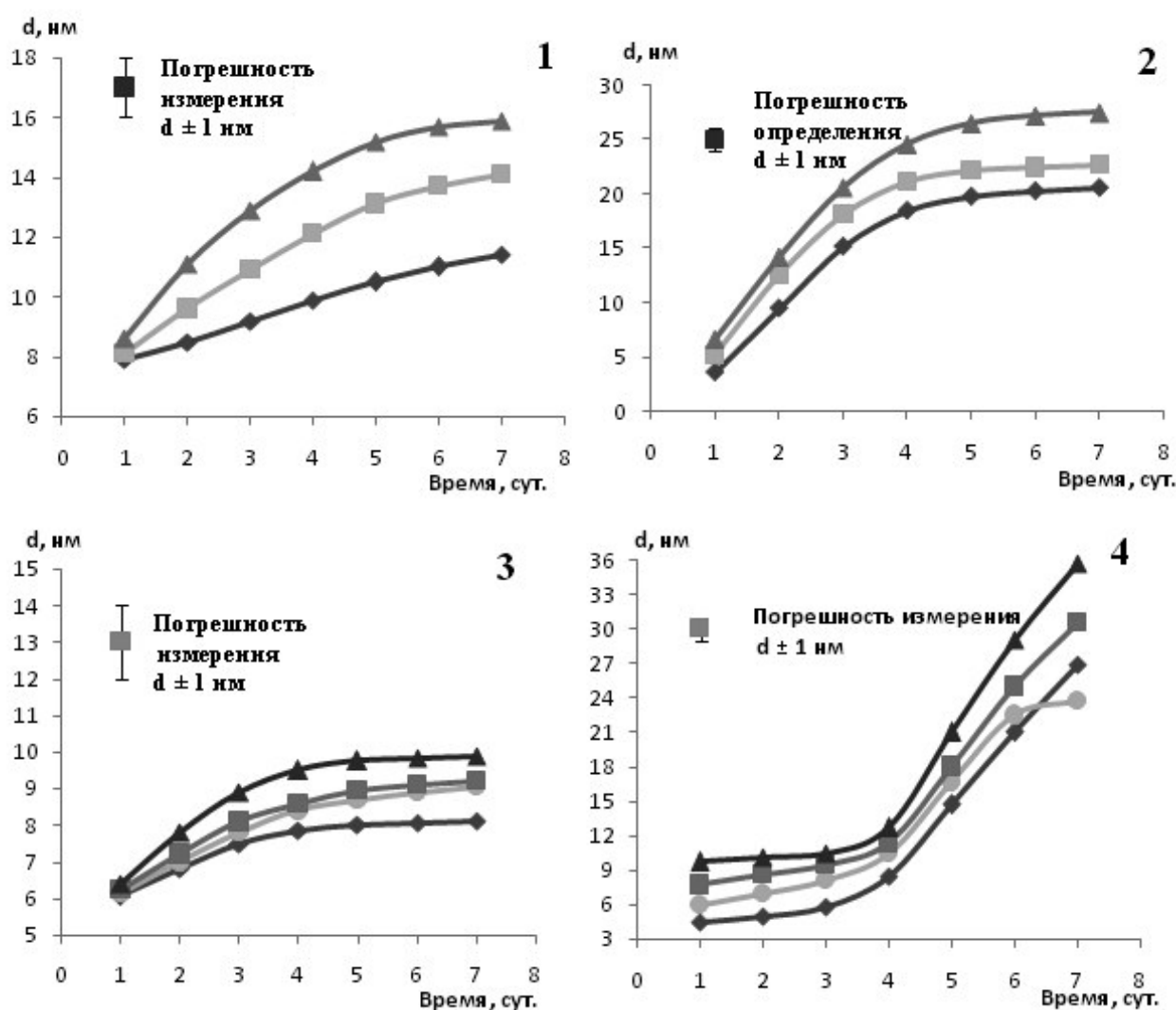
Таблица 1

Полосы поглощения ИК-спектров комплексных добавок SiO₂ – СП

Структурные фрагменты	Валентные колебания [8, 9]	Деформационные колебания [8, 9]	Экспериментальные значения	
			КНД-1	КНД-2
	$\nu_{\text{сильн.}}$ 1060, 810, 460 $\nu_{\text{слаб.}}$ 560 $[\eta]$ 1200, 1100, 810, 465 $\nu_{\text{сильн.}}$ $\nu_{\text{слаб.}}$ 720, 630, 560 1100 - 1000	1100 – 1000	1062, 1100-1000, 560, 460	1062, 1100-1000, 800, 560, 460
HO –	Свободная гр. OH 3550 – 3500 Связанная группа OH 3300 – 2500 (3640)	Любая группа OH 955 - 890	3540	3540, 3550-3500,
H ₂ O	3450 – 3350	1630 – 1640	3450-3350, 1640-1630	3450-3350, 1640-1630
– CH ₂ –	2940 – 2915, 2870 – 2845	1480 - 1440 δ_s CH ₂ (ножничное) 1470	2940-2910, 2870-2845	2940-2910
	3310-3200	—	—	3030
– COO – (– C = O; – C – O –) (карбоксильная гр.)	C=O Алифатических насыщенных кислот, 1760 C=O _{ассоц.} алифатич. насыщенных кислот 1720 – 1706 C=O, алифатич. ненасыщ. кислот 1710-1680 C=O, алифатические слож. эфиры 1750 - 1735	C-O 1320 - 1210	1750-1740, 1240	1750-1740
R' – COOR (C – O – C в сложной эфирной гр.)	1200 – 1170 1250 – 1160 1300 – 110	—	1150 – 1080, 920 – 810	920 – 810

На рисунке 3 приведены графики зависимости размера коллоидных частиц SiO₂ от времени созревания при различных концентрациях СП. Анализ представленных графиков показал, что во всех полученных системах в первые сутки после синтеза присутствуют частицы небольших размеров (4-9 нм), кото-

рые постепенно растут во времени. Стоит отметить, что для систем 1, 2 и 3 оптимальной дозировкой СП является 0,2 % от массы жидкой фазы, поскольку именно она позволяет получить НРЧ SiO_2 (5-10 нм) и обеспечивает их устойчивость в течение 7 суток. Для системы 4 оптимальной дозировкой является 0,3 % от массы жидкой фазы, благодаря которым в системе через день после синтеза наблюдаются частицы размером 5-10 нм, при этом система является устойчивой в течение 3 дней с момента синтеза, так как размер присутствующих в них частиц в течение этого времени изменяется незначительно.



▲ – 0,8 %; ■ – 0,4 %; ● – 0,3 %; ◆ – 0,2 % (по данным динамического светорассеяния).

1 – система 1 СП Glenium® ACE 30 (FM); 2 – система 2 СП Sikament – FF;

3 – система 4 СП Sika® ViscoCrete® 20 HE; 4 – система 3 Sika® ViscoCreate® 20 Gold

Рис. 3. Графики зависимости размера коллоидных агрегатов SiO_2 от времени созревания, при различной концентрации суперпластификатора

По данным ПЭМ (рис. 3) средний размер частиц в системе SiO_2 – СП Sika® ViscoCrete® 20 HE составляет 8-10 нм, что коррелируется с результатами, полученными с помощью метода ДРС.

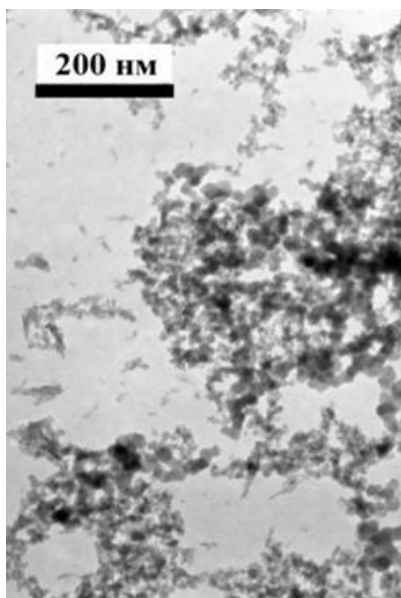


Рис. 3. Электронная микрофотография КНД SiO_2 – СП Sika® ViscoCrete® 20 HE ($\omega_{\text{СП}} = 0,2 \%$) через 7 суток от начала синтеза (по данным ПЭМ). Размер метки: 200 нм.

На основании вышеизложенного можно предположить, что частицы КНД с массовой долей СП 0,2 % от массы жидкой фазы должны быть эффективны при модифицировании цементного камня, так как они могут выполнять каталитическую роль, выступая в качестве центров кристаллизации, а также могут принимать непосредственное участие в химическом взаимодействии с минералами цементного клинкера, тем самым влияя на структурообразование в цементном композите.

Заключение. В работе представлена методика золь-гель синтеза комплексных нанодобавок на основе наноразмерных частиц SiO_2 , стабилизированных различными суперпластификаторами. Установлено, что наиболее устойчивой является система 3 с дозировкой СП 0,2 % от массы жидкой фазы. Размер частиц в данной системе составляет 5-10 нм, частицы устойчивы в течение 7 дней с момента синтеза.

Список литературы

1. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.
2. Haruehansapong S., Pulngern T., Chucheeepsakul S. *Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂* // Construction and Building Materials. 2014. V. 50. P. 471-477.
3. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989. 188 с.
4. Mounir L., Guefrechb A., Mounangab P., et all. *Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars* // Procedia Engineering. 2011. V. 10. P. 900-905.
5. Артамонова О.В., Сергуткина О.Р. Строительные материалы: тенденции развития и перспективы // Научный Вестник Воронежского ГАСУ. 2013. №6. С. 13-22.
6. Накамото К. Инфракрасные и спектры комбинационного рассеяния неорганических и координационных соединений. Пер с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
7. Чукин Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. 172 с.
8. Преч Э., Бюльманн Ф. Определение строения органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, БИНОМ лаборатория знаний, 2006. 440 с.
9. Инструментальные методы анализа органических соединений [Электронный ресурс] / Э. И. Фёдорова: <http://62.182.30.44/ft/301-000512.pdf> (дата обращения 20.04.2015).

References

1. 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).

2. Haruehansapong S., Pulngern T., Chucheeepsakul S. *Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO₂* // Construction and Building Materials. 2014. V. 50. P. 471-477. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.002
3. Ratinov V.B., Rozenberg T.I. Dobavki v beton [Additives in concrete]. Moscow, Strojizdat, 1989. 188 p. (in Russian).
4. Mounir L., Guefrechb A., Mounangab P., et all. *Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars* // Procedia Engineering. 2011. V. 10. P. 900-905. doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.148
5. Artamonova O.V., Sergutkina O.R. [Building Materials: Development Trends and Prospects]. Nauchnyj Vestnik Voronezhskogo GASU [Scientific Bulletin VGASU. Series: Physical and chemical problems of building materials and high technology]. 2013. no. 6. P. 13-22. (in Russian).
6. Nakamoto K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, 1986. (Rus. ed.: Nakamoto K. Infrakrasnye i spektry kombinacionnogo rasseyaniya neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij). Moscow, Mir Publ., 1991. 536 p.)
7. Chukin G. D. Himiya poverhnosti i stroenie dispersnogo kremnezyoma [Chemistry of surface and structure of dispersed silica]. Moscow, Paladin, OOO «Printa». 2008. 172 p.
8. Pretsch E., Bühlmann P. Structure Determination of Organic Compounds. (Rus. ed.: Prech E., Byul'mann F. Opredeleniye stroyeniya organicheskikh soyedineniy. Moscow, Mir, BINOM laboratoriya znaniy. 2006. 440 p.)
9. Fedorova E. I. Instrumental methods of analysis of organic compounds [electronic resource]: <http://62.182.30.44/ft/301-000512.pdf>. (in Russian).

Артамонова Ольга Владимировна – к.х.н., доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

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

Останкова Ирина Валерьевна – инженер, кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Воронежского государственного технического университета

УДК 621.367.502.7

КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МИКРОСОЕДИНЕНИЯХ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОВОЛОКИ С ЗОЛОТЫМ И АЛЮМИНИЕВЫМ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯМИ

Б.А. Спиридонов*, В.В. Зенин, В.А. Шаруда

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

**Адрес для переписки: Спиридонов Б.А. E-mail: b.a.spiridonov@yandex.ru*

Рассмотрены требования к надежности и долговечности изделий электронной техники, включающие защиту сварных микросоединений от коррозии, происходящей под действием внешних факторов – влажности и температуры. Показано, что микросварной контакт алюминия с золотой металлизацией, используемой в производстве транзисторов и интегральных схем, не является надежным, поскольку разрушается вследствие протекающих коррозионных процессов. Установлено, что более перспективным и долговечным может быть микросварной контакт алюминиевой проволоки с алюминиевой металлизацией, полученной электролизом из ксилольных электролитов. Изучено влияние режимов электролиза катодной плотности тока и продолжительности электролиза на качество алюминиевых покрытий и прочность их сваривания с алюминиевой проволокой. С целью оптимизации процесса получения микросварных контактов разработана математическая модель, адекватная результатам эксперимента. Определен оптимальный режим электролиза.

Ключевые слова: надежность, микросварка, коррозия, алюминий, проволока, золото, металлизация, ксилол, электролиз, математическая модель

CORROSION PROCESSES IN THE MICRO ALUMINIUM WIRE GOLD ALUMINIUM ELECTROPLATING

B.A. Spiridonov, V.V. Zenin, V.A. Sharada*

Voronezh state technical University, Russian Federation,

394006, Voronezh, uh, 20 years of October, 84

**Address for correspondence: Spiridonov B. A. E-mail: b.a.spiridonov@yandex.ru*

Considered the requirements for reliability and durability of electronics products, including protection from micro welding of corrosion occurring under the influence of external factors – humidity and temperature. It is shown that microarray the contact of aluminum with gold plating, used in the manufacture of transistors and integrated circuits, is not reliable, since destroyed due to occurring corrosion processes. Found to be more promising and durable can be microsurvey contact aluminum wire with aluminum metallization obtained by electrolysis of xylol electrolytes. The influence of electrolysis, the cathode current density and duration, electrolyte on the quality of the aluminum coating and the strength of their welding with aluminum wire. To optimize the process of obtaining Microwave contacts developed a mathematical model adequate to the results of the experiment. The optimum conditions of electrolysis.

Keywords: reliability, bonding, corrosion, aluminum, wire, gold plating, xylene, electrolysis, the mathematical model

Введение. Непрерывный рост требований к надежности и долговечности изделий электронной техники (ИЭТ) требует совершенствования методов исследования механизма и кинетики физико-химических процессов, протекающих в контактных соединениях, материалах и покрытиях, используемых в транзисторах и интегральных схемах, при длительных сроках их эксплуатации [1].

Разработка и производство высоконадежной радиоэлектронной аппаратуры невозможны без обеспечения устойчивости соединений ИЭТ к воздействию климатических факторов, основными из которых являются влажность и темпе-

ратура, под действием которых происходит ускорение физико-химических процессов и прежде всего коррозионных в контактных соединениях, что является причиной деградации их параметров и активации скрытых дефектов. Поэтому исследования, направленные на изучение отказов ИЭТ вследствие коррозии в контактных соединениях является актуальной задачей и имеет и имеет большое практическое значение [2].

Одной из ответственных операций в технологии производства ИЭТ является получение надежных микросоединений, которые в большей степени определяют безотказность работы радиоэлектронной аппаратуры. Надежность контактных микросоединений, например, в транзисторах, определяется не только выбором оптимальных способов и режимов монтажа, но и зависит от качества пленочной металлизации контактных площадок кристалла и траверс корпусов, а также от свойств присоединяемой к кристаллу микропроволоки.

Внутренние соединения между элементами ИЭТ осуществляются металлическими проводящими дорожками схемы, которые выполняются методами тонкопленочной технологии из алюминия, золота, меди и серебра. Для проволочных соединений между контактными площадками кристаллов и траверсами корпусов наибольшее распространение нашли алюминий и золото и в меньшей степени медь.

Монтаж полупроводниковых ИЭТ осуществляется закреплением кристаллов в корпусе и проведением электрических соединений между контактными площадками кристалла и корпуса. При монтаже проволочных выводов в полупроводниковых приборах и ИС используют различные методы сварки: ультразвуковую сварку (УЗС), термокомпрессионную сварку (ТКС) и др. [3].

Основным критерием качества сформированных микросварных соединений является их прочность. Контроль прочности микросварных соединений проводится испытанием на сдвиг и отрыв. Основным способом контроля прочности микросоединений является метод механического натяжения проволоки [4].

Одним из основных элементов ИЭТ, например, транзисторов и интегральных схем являются токопроводящая пленочная металлизация и микропро-

волока из алюминия. При наличии на поверхности этих элементов остаточной влаги и в процессе термоциклирования (включение и выключение прибора) создаются условия для протекания электрохимической коррозии, причиной возникновения которой является образование макрогальванических элементов (контактная коррозия) [5,6].

Ранее проведенными исследованиями [2,7] было установлено, что при контакте алюминиевой проволоки с золотой металлизацией, используемой в транзистора (КТ312), и в условиях погружения в дистиллированную воду наблюдается интенсивное разрушение микросварного контакта Al – Au (рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид полного коррозионного разрушения микросварного контакта алюминиевой проволоки с золотым гальванопокрытием в дистиллированной воде

Очевидно, что более коррозионностойким должен быть сварной контакт алюминиевой проволоки (Al_{np}) с алюминиевой металлизацией, для которого практически отсутствует разность потенциалов. Алюминиевую металлизацию получают различными способами: напылением в вакууме или плакированием. Однако применение этих способов представляет технологические трудности и удорожает производство изделий электронной техники.

Перспективным является применение гальванического алюминия (Al_g), который можно получать как из расплавов солей, так и из неводных электролитов. Для получения гальванических алюминиевых покрытий из расплавов необходимо иметь электролиты, для которых рабочая температура ниже темпера-

туры плавления алюминия. В этом отношении наиболее приемлемым может быть хлорид алюминия. Однако этот метод не нашел широкого применения из-за большой летучести хлорида алюминия и использования специальных термостойких электролизеров и электродов, что существенно удорожает технологический процесс.

Электроосаждение алюминиевых покрытий из неводных электролитов является более предпочтительным [8, 9]. Особенностью осаждения алюминия является то, что он не может быть выделен электролизом водных растворов в виду того, что стандартный потенциал алюминия ($E^0 = -1,66$ В) намного отрицательнее потенциала выделения водорода из воды ($E^0 = -0,41$ В). Поэтому при приготовлении электролитов используют органические растворители, которые не содержат подвижных атомов водорода. Такие растворители имеют высокую электрохимическую устойчивость и не восстанавливаются до потенциалов $-3,0 - 3,5$ В).

Основными растворяемыми компонентами в этих электролитах являются ионы металлов, а также органические и неорганические соединения, обладающие высокой растворимостью и электропроводностью. Природа растворенной соли, и состав неводного раствора оказывают более сильное влияние на процесс электроосаждения алюминия, чем при выделении металлов из водных растворов. Это обусловлено усилением влияния комплексообразования между растворителем и растворенными веществами.

В настоящее время разработано достаточно большое число электролитов алюминирования: эфирно-гидридные, этилбромидные, алюмоорганические, алкилбензольные с четвертичными алюминиевыми соединениями. Большинство разработанных электролитов имеют существенные недостатки: неустойчивость, недопустимость контакта с атмосферой, взрывоопасность. Алюминиевые покрытия из многих электролитов осаждаются в узком диапазоне катодных плотностей тока, имеют невысокую адгезию к основе, крупнокристаллическую структуру. Для улучшения качества покрытий в электролиты алюминирования вводят различные органические поверхностно-активные вещества (ПАВ). Наи-

более устойчивыми электролитами, допускающие ограниченный контакт с атмосферой являются ксилольные электролиты.

Ранее проведенными исследованиями было установлено, что из ксилольного электролита, содержащего некоторые ПАВ, например, парафин осаждаются светлые и мелкокристаллические алюминиевые покрытия с хорошей адгезией к медной основе и из сплава железо-никель [10, 11].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния режимов электроосаждения алюмининиевых покрытий на прочность их свариваемости с тонкой алюминиевой проволокой при формировании микросоединения $Al_{пр}-Al_{г.}$, а также провести математическое планирование эксперимента.

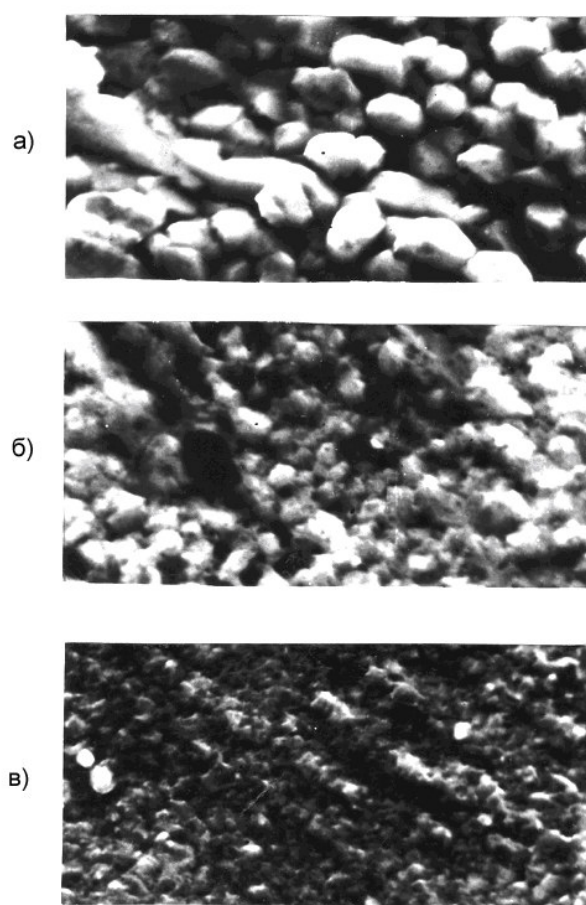
Экспериментальная часть

Для проведения испытаний были изготовлены модельные образцы – кристаллодержатели из сплава ферроникель, на которые осаждали гальванический алюминий из электролита состава (г/л): бромид алюминия – 500, парафин – 5,0, ксилол (смесь изомеров) – остальное.

Формирование микросварных соединений $Al_{пр}-Al_{г.}$ осуществляли на установке компрессионной сварки (ТКС) типа НПВ-1 А, при этом одной перемычкой соединяли два изолированных контакта кристаллодержателя. Микропроволока имела в исходном состоянии значения $\sigma_B = 200-220$ МПа и относительное удлинение $\delta = 3 - 4$ %. Для ТКС использовали режимы: температура нагрева кристаллодержателя $350 \pm 10^\circ\text{C}$, давление инструмента на проволоку $2,0 \pm 0,1$ Н, время приложения давления при сварке $0,4 \pm 0,05$ с. Оценку качества свариваемости проволоки с алюминиевым гальванопокрытием проводили измерением прочности микросварных соединений разрушающим методом, контролируя стабильность геометрических размеров деформируемой части алюминиевого вывода. Измерение прочности соединений осуществляли на установке 12ПМ 0,05/100-1 при приложении разрезающего усилия под углом 90° к плоскости сварки, а измерение ширины деформирующей части проволоки

проводили с использованием ММУ-30 при увеличении $80\times$. Ускоренные коррозионные испытания проводили погружением микросварных контактов в дистиллированную воду.

Известно, что качество микросварки зависит от состояния поверхности металлизации в точке компрессии. С целью улучшения структуры поверхности алюминиевых покрытий в ксилольный электролит вводили поверхностно-активные добавки - парафин и 4,4-диамино-3,3-диметоксифенилметан (ДДДМ).



а) без добавок; б) парафин; в) ДДДМ

Рис. 2. Микроструктура ($\times 2000$) поверхности алюминиевых покрытий, полученных при $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$, $t_{\text{эл}} = 30 \text{ мин}$ из электролита содержащего 500 г/л бромид алюминия и органические добавки:

Из рисунка 2 видно, что наиболее мелкокристаллическая структура при электролизе формируется при введении в ксилольный электролит добавки

ДДДМ, поэтому в дальнейшем электроосаждение алюминиевых покрытий осуществляли из ксилольного электролита с этой добавкой.

С целью выбора оптимальных режимов электроосаждения алюминиевых покрытий было проведено математическое планирование эксперимента. Статистические методы планирования являются одним из эмпирических способов получения математического описания сложных процессов.

При проведении эксперимента варьировалось три основных фактора: катодная плотность тока i_k (X_1), продолжительность электролиза $\tau_{эл.}$ (X_2), толщина алюминиевого покрытия δ (X_3).

В качестве критерия качества и следовательно функции отклика исследуемого процесса принята прочность микросоединений (Y). В таблице 1 представлены уровни варьирования.

Таблица 1

Значение уровней варьирования

Уровни варьирования	Параметры		
	$X_1,$ А/дм ²	$X_2,$ мин.	$X_3,$ мкм
Верхний	5,0	30	14
Нижний	0,5	15	1,0
Интервал варьирования	0,5	5,0	2

Поскольку в эксперименте используется три фактора, а предлагаемая математическая модель исследуемого процесса линейна, то она соответствует полиному вида:

$$Y = v_0 + v_1 \cdot X_1 + v_2 \cdot X_2 + v_3 \cdot X_3 + v_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + v_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + v_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + v_{123} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3, \quad (1)$$

где Y – значение функции отклика; X_1, X_2, X_3 – значение исследуемых факторов; v_0 – значение функции отклика в центре плана; v_1, v_2, v_3 – коэффициенты, характеризующие степень влияния факторов на функцию отклика; $v_{12}, v_{13}, v_{23}, v_{123}$ – коэффициенты, характеризующие взаимовлияние факторов.

При варьировании каждым из трех факторов ($k = 3$) на двух уровнях число опытов $N = 2^k = 2^3 = 8$. Для каждой комбинации факторов было проведено 10 параллельных опытов ($N = 10$). Для проведения эксперимента по известной методике составлена матрица планирования полного факторного эксперимента типа 2^3 , представленная в числовом выражении в таблице 2.

Коэффициенты полинома вычислены из условия минимизации функции

$$\Phi = (B_0, B_1, \dots, B_i) = \sum_{i=1}^m (Y_i - y_i)^2, \quad (2)$$

где b_i – коэффициент полинома, соответствующий i – фактору; Y_i – значение отклика, вычисленное по формуле (1) для i -того опыта; y_i – значение отклика в n – опыте.

После подстановки значений найденных коэффициентов уравнение полинома имеет вид:

$$Y = -1,25 - 0,34 \cdot X_1 + 0,63 \cdot X_2 + 2,63 \cdot X_3 - 2,01 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,026 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,49 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,024 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Таблица 2

Зависимость прочности микросоединения от исследуемых факторов

Номер опыта	X_1 , А/дм ²	X_2 , мин.	X_3 , мкм	Y , сН	
				теоретическая	эксперимент
1	0,5	1	1	0,4	0,4
2	0,5	2	2	1,1	0,7
3	1,0	1	2	1,4	1,4
4	1,0	2	5	3,9	4,3
5	2,0	1	3	1,3	1,4
6	2,0	2	7	3,7	3,8
7	3,0	1	4	1,2	1,2
8	3,0	2	10	3,1	2,9
9	5,0	1	6	1,1	1,1
10	5,0	2	14	0,3	0,7

Примечание: $X_2 = \tau_{\text{эл}}/15$

Проверка значимости коэффициентов с помощью I – критерия Стьюдента показала, что все коэффициенты зависимости (1) статистически значимы.

Теоретические значения прочности соединений для каждого опыта Y_i , предсказываемые математической моделью, вычислены и представлены в таблице 2.

Установлено, что максимальное значение прочности микросоединения $Al_{пр}-Al_{г}$ достигается при электроосаждении алюминия в следующих режимах электролиза: $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$, $\tau_{эл.} = 2 \text{ мин.}$, толщина слоя алюминия $\delta = 5 \text{ мкм}$.

Сопоставление экспериментальных данных с математической моделью позволяет сделать вывод о достаточной адекватности математической модели (с учетом погрешностей измерения факторов) экспериментальным данным.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что для получения коррозионностойких и прочных микросварных контактов $Al_{пр}-Al_{г}$ алюминиевую металлизацию необходимо проводить из ксилольного электролита с поверхностно-активной добавкой ДДДМ при $i_k = 1-2 \text{ А/дм}^2$ и $\tau_{эл.} = 2-5 \text{ мин.}$ В этих условиях электролиза осаждаются светлые алюминиевые покрытия толщиной $\delta = 5-7 \text{ мкм}$ с хорошей адгезией к медной основе и основе из сплава ферроникель.

Список литературы

1. Физические основы надежности интегральных схем / Под ред. Ю.Г. Миллера. М.: Сов. Радио. 1976. 319 с.
2. Зенин В.В., Сегал Ю.Е., Спиридонов Б.А. Физико-химические процессы в микросоединениях полупроводниковых изделий: Монография. Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т. 2003. 168 с.
3. Ультразвуковая микросварка / А.А. Грачев, А.П. Кожевников, В.А. Лебига, А.А. Россошинский. М.: Энергия. 1977. 184 с.
4. Старкин В.И., Валов А.М. Контроль качества микросварных соединений // Электронная техника. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование. 1979. Вып. 5. С. 52-59.

5. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Л.: Химия. 1967. 388 с.
6. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР. 1959. 592 с.
7. Сакун В.В., Сенцова А.П., Спиридонов Б.А., Фаличева А.И. Исследование коррозионной стойкости контакта алюминий-золото в конденсате промышленной атмосферы // Электронная техника. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование. 1982. Вып 3. С. 27-28.
8. Практикум по прикладной электрохимии: Учебное пособие для вузов / Под. ред. Н.Т. Кудрявцева и П.М. Вячеславова. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия. 1980. 228 с.
9. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник в 2-х томах / Под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение. 1985. Т. 1. 240 с.
10. Спиридонов Б.А., Фаличева А.И. Электрохимические и фотохимические процессы, происходящие при электроосаждении алюминия из о-, м-, п-ксилольных растворов бромидов алюминия. Электрохимия. 1987. Вып. 5. Т. 23. С. 714-717.
11. Бобряшов А.И., Спиридонов Б.А., Фаличева А.И. Коррозионная стойкость алюминиевых гальванопокрытий // Защита металлов. 1984. Т. 20. Вып. 2. С. 290-292.
12. Зенин В.В., Рягузов А.В. Конструкционно-технологические аспекты сборки полупроводниковых изделий. Учебное пособие. Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т. 2005. 353 с.

Зенин Виктор Васильевич – д-р техн. наук, профессор Воронежского государственного технического университета

Спиридонов Борис Анатольевич – к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Шаруда Владимир Алексеевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры математики Воронежского государственного технического университета

УДК 628.35

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БИОСОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Л.В. Брындина¹, К.К. Полянский²

¹ Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, 394087, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8

² Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, 394030, г. Воронеж, ул. Карла Маркса, 67А

¹ Адрес для переписки: Брындина Лариса Васильевна, E-mail: bryndinv@mail.ru

² Адрес для переписки: Полянский Константин Константинович, E-mail: voronezh@rea.ru

Предложена биосорбционная очистка сточных вод мясокомбинатов с помощью модифицированных форм биофлокулянта *Str. chromogeness.g.0832*. Определены условия культивирования микроорганизма. Полученные экспериментальные данные указывают на эффективность культивирования *Str. chromogeness.g.0832* с добавлением в питательную среду флокулянтаполиакриламида (ПАА) и коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ в количестве 0,003 %, которая выражается в увеличении степени очистки сточных вод по сравнению с результатами, полученными при обработке стоков *Str. chromogeness.g.0832*, выращенного на среде без добавок ПАА и $Al_2(SO_4)_3$. В работе приведены данные по влиянию ПАА и $Al_2(SO_4)_3$ на рост микроорганизма и изменение величины pH в зависимости от продолжительности культивирования. Установлено, что максимальная скорость роста *Str. chromogeness.g.0832* на всех питательных средах достигается к 48 часам биосинтеза. При этом на среде с добавлением ПАА накопление микробной биомассы происходило быстрее. Представлена сравнительная характеристика эффективности очистки сточных вод модифицированными формами биосорбента *Str. chromogeness.g.0832*. Степень очистки стоков по ХПК составила 86,7–92,7 % в зависимости от условий биосинтеза. ПАА и $Al_2(SO_4)_3$ оказывают положительное влияние на адсорбционные свойства клеток актиномицета *Str. chromogeness.g.0832*.

Ключевые слова: актиномицеты, биосорбция, очистка сточных вод, флокулянты

MODIFIED BIOSORBENTS FOR WASTEWATER TREATMENT

L.V. Bryndina, K.K. Polyanskiy

Voronezh state forestry engineering University. G. F. Morozov, Russian Federation, 394006, Voronezh

Voronezh branch of the Russian economic University. G. V. Plekhanov, Russian Federation, 394006, Voronezh

The biosorptional wastewater treatment of meat processing plants using modified forms of biflagellate *Str. chromogeness.g. 0832* is proposed. Conditions of cultivation of a microorganism are defined. The obtained experimental data indicate the effectiveness of *Str.chromogeness.g. 0832* cultivation with the addition of a flocculant of polyacrylamide (PAA) and coagulant $AL_2(SO_4)_3$ to the nutrient medium in an amount of 0,003 %, which is expressed in an increase in the degree of wastewater treatment compared with the results obtained in the treatment of *Str. chromogeness.g. 0832* grown in an environment free of PAA and $AL_2(SO_4)_3$. The study presents data on the influence of PAA and $AL_2(SO_4)_3$ on the growth of the microorganism and the change in pH depending on the duration of cultivation. It was found that the maximum growth rate of *Str. chromogeness.g. 0832* on all nutrient environment is reached by 48 hours biosynthesis. At the same time, the accumulation of microbial biomass was faster on the environment with the addition of PAA. A comparative characteristic of the efficiency of wastewater treatment with modified forms of *Str. chromogeness.g. 0832* biosorbent is presented. The degree of purification of wastewater COD were 86.7 – 92.7 % in dependence on conditions of biosynthesis. PAA and $AL_2(SO_4)_3$ have a positive effect on the adsorption properties of actinomycete cells of *Str.chromogeness.g. 0832*.

Keywords: actinomycetes, biosorbition, wastewater treatment, flocculants

Введение. Высокие концентрации трудноразлагаемых белковых загрязнений производственных стоков мясной промышленности обуславливают образование при их очистке значительных количеств отходов. Сложный состав сточных вод, специфичные загрязняющие вещества, жёсткие требования к качеству их очистки требуют поиска новых способов очистки.

Биологическая очистка в этом случае остается по-прежнему наиболее экологичной в сравнении с известными способами очистки сточных вод [3]. Она обеспечивает высокую степень очистки. Химически безопасна, но ее эффективность зависит, прежде всего, от скорости окисления загрязняющих веществ клетками микроорганизмов. Степень эффективности протекающих процессов во многом определяется соотношением $\text{БПК}_{\text{полн}}/\text{ХПК}$. Именно оно позволяет решать вопрос о целесообразности применения конкретного способа очистки сточных вод. Для предприятий мясной промышленности ХПК и БПК в среднем составляют соответственно 2450 и 1020 мг/л. Если это соотношение составляет 0,5-0,7 следует проводить традиционную биологическую очистку, если ниже 0,5 – это свидетельствует о присутствии в неочищенных стоках большого количества биологически трудноразлагаемых и неразлагаемых примесей, для удаления которых целесообразнее совмещать биологическую очистку с другими физико-химическими способами. Когда полностью исчерпаны легко усваиваемые загрязнения, микроорганизмы начинают голодать и, как следствие, выделяют внеклеточные биополимеры, способные расщеплять труднодоступные органические вещества. Адаптация микроорганизмов к повышенным содержаниям специфических загрязнений приводит к выделению ферментов, необходимых для деградации характерных загрязняющих веществ. При этом достигается устойчивый эффект увеличения скорости и глубины изъятия загрязняющих веществ. Такая очистка позволяет достичь высокой степени, особенно по отдельным видам загрязнений.

Одним из таких способов выступает биосорбционная очистка сточных вод, объединяющая процессы сорбции и биологического окисления. Эффективность данного способа обеспечивается физиологической активностью бактериальных клеток за счет повышения концентрации загрязняющих веществ на поверхности сорбента. Следовательно, эффективность связывания соединений (загрязняющих веществ) определяется видом микроорганизма, структурой его клеточной поверхности, специфичностью действия.

В связи с этим целью нашего исследования была разработка модифицированных форм биосорбента *Str. chromogenessubsp. graecus* 0832, специфичного к белковым загрязнениям сточных вод мясокомбинатов.

***Получение модифицированных форм биосорбента
Str.chromogeness.g.0832***

Для создания биофлокулянта широкого круга действия была проведена модификация питательной среды. Ряд зарубежных ученых [5,6] отмечает, что дополнительное внесение в среду культивирования микроорганизмов коагулянтов и синтетических флокулянтов улучшает очистку стоков.

В литературе имеется много данных о действии ПАА на микроорганизмы. По свидетельству некоторых авторов они оказывают стимулирующее действие на процесс микробиологического окисления, повышают активность некоторых ферментов, изменяют проницаемость клеточных мембран, повышают скорость дыхания, увеличивают концентрацию растворенного кислорода и улучшают его транспорт в клетку. Некоторые ПАА вызывают удлинение, утолщение и искривление бактериальных клеток [4].

Полиакриламид является экологически безопасным и используется для очистки питьевой воды и в сельскохозяйственном производстве, является «нетоксичным» химическим соединением: экологически безопасным, безопасным для рыб и водных организмов, диких животных и растений[7].

Коагулянты на основе алюминия рекомендуется использовать для очистки стоков от белковых загрязнений, так как при нарушении технологических процессов возможно повышение содержания железа в очищенной воде, что нежелательно по нормативным требованиям, кроме того, гидроксид-железа является катализатором, способствующим окислению некоторых органических веществ и образующим комплексные окрашенные соединения, растворимые в воде.

Культивирование микроорганизма проводили в глубинных условиях в колбах объемом 750 см³, содержащих 100 см³ среды, при 28-30°C на качалке

(220–240 об/мин) при добавлении флокулянта полиакриламида (ПАА) и коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в количестве 0,003 %.

Основную питательную среду состава (г/дм³): картофельный крахмал – 50; соевая мука – 5; измельченное перо – 10; KH_2PO_4 – 0,8; FeSO_4 – 0,01; ZnSO_4 – 0,02; CaCO_3 – 4,0 засеивали 5 % по объему посевного материала и выращивали на качалке 144 часа при $\text{pH}_{\text{исх}}$ среды 11,0.

Предложенный состав питательной среды для выращивания *Str. chromogenessubsp. graecus* 0832 создает условия для адаптации микроорганизма к специфичным белковым загрязнениям сточных вод мясной промышленности, в частности, к белку кератину. Измельченное перо как источник кератина выступает индуктором кератинолитических ферментов актиномицета.

Рост микроорганизма на всех средах характеризуется короткой лаг-фазой, продолжительностью около 8 часов, за ней следует фаза роста, в которой интенсивно потребляются питательные вещества, увеличивается биомасса и к 48 часам ее накапливается наибольшее количество. После 48 часов часть клеток претерпевает лизис, о чем свидетельствует уменьшение их биомассы (рис. 1) Однако, на среде с добавлением ПАА микробная биомасса увеличивалась более интенсивно, и ее накоплению к 48 ч было выше, чем при биосинтезе на других средах. Прирост биомассы на среде с добавлением коагулянта за этот же период культивирования по сравнению с ПАА был ниже почти на 17 %.

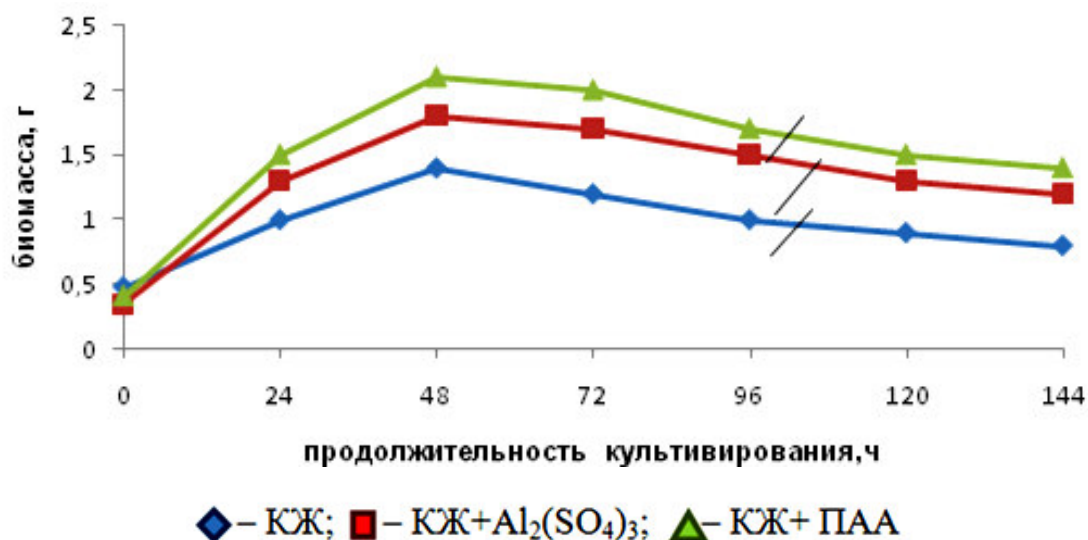


Рис. 1. Рост *Str. chromogeness.g.* 0832

Жизнедеятельность микроорганизмов часто может приводить к изменению pH среды. К подкислению среды ведут процессы нитрификации, брожение. Как видно из данных, представленных на рисунке 2, в активной фазе роста актиномицета значение потенциала снижается, достигает определенной низкой величины и сохраняется на этом уровне до автолиза культуры. За первые 2 суток происходит интенсивное расщепление питательных веществ клетками микроорганизма, активное выделение специфичных ферментов. Затем метаболиты-полупродукты, которые были накоплены на ранних этапах развития культуры, не синтезируются вовсе или синтезируются в меньшем количестве.

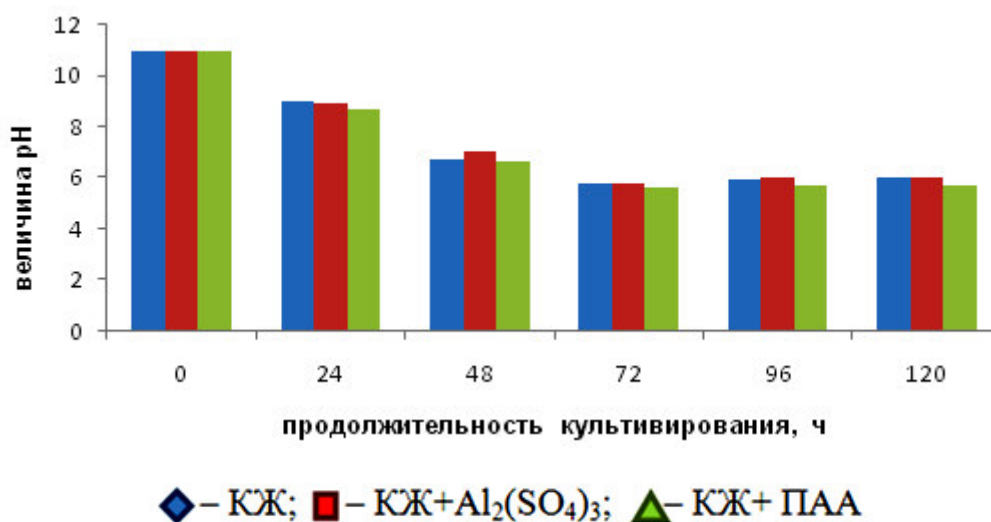


Рис. 2. Изменение величины pH в зависимости от времени культивирования

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что ионы алюминия оказывают токсический эффект на клеточные культуры *E. coli*, *Ps. aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, *Enterococcus faecium* [2]. Кроме того, отмечено, что имеющиеся в составе клеточной стенки грамположительных бактерий белки, экзополисахариды и липотейхоевые кислоты способны связывать ионы кальция. Такое неспецифическое связывание металлов с поверхностными структурами бактерий может сопровождаться изменением электростатических свойств клеток. При этом авторы [1] отмечали, что в присутствии ионов металлов происходит повышение отрицательного заряда бактериальных клеток, и как следствие заметно снижается способность клеток к сорбции.

Однако результаты наших исследований показали отсутствие угнетения роста клеток актиномицета. Видимо концентрация, в которой вносили вещество в среду культивирования микроорганизма, не оказывает ингибирующего действия на клетки актиномицета.

Через 48 часов выращивания культуральную жидкость (КЖ) вносили в сточную воду в соотношении 3:100, перемешивали и через 30 мин. определяли показатели, характеризующие качество очистки стока (табл.).

Таблица

Очистка сточной воды модифицированным биофлокулянтom Str. chromogeness.g.0832

Показатели	Исходный сток	КЖ + сток	Культивирование с $Al_2(SO_4)_3$ + сток	Культивирование с ПАА + сток
ХПК, мг $O_2/дм^3$	1500±45,12	200 ±6,07	160 ± 3,48	110 ± 3,32
Мутность, мг/дм ³	4,2 ± 0,11	1,3 ± 0,01	1,1 ± 0,01	0,4 ± 0,01
Общее железо, мг/дм ³	1,15 ±0,01	0,27±0,01	0,21 ± 0,01	0,15 ± 0,01
Общий азот, мг/дм ³	160 ± 2,03	52,3±1,01	41,7 ± 0,59	32,1 ± 0,47
ζ-потенциал клеток, мВ	+17,80	-28,60	-43,40	-53,20

Было установлено, что после 30 минут действия биосорбента Str. chromogeness.g.0832 достигается высокий эффект очистки сточных вод. Однако, биосорбент, полученный культивированием на питательной среде с коагулянтom $Al_2(SO_4)_3$, позволил добиться степени очистки по ХПК лишь на 89,3 %. В то время как очистка стоков с помощью биофлокулянта, синтезированного на среде с ПАА, увеличила эффективность очистки до 92,7 %.

При этом максимальный эффект на величину дзета-потенциала оказывает ПАА, изменяя потенциал клеток почти в 2 раза, менее выражено – ионы алюминия (в 1,5 раза).

Можно предположить, что в процессе роста актиномицета на средах с ПАА и $Al_2(SO_4)_3$ между клетками микроорганизма и молекулами ПАА и $Al_2(SO_4)_3$ формируется пространство с образованием «биоматрицы». Макробио-

ны ПАА и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ образуют с компонентами культуральной жидкости сложные соединения, которые входят в состав агрегатов, формирующихся при биофлокуляции. В этой матрице концентрируются и хранятся питательные вещества, а так же внеклеточные ферменты. Как следствие увеличивается общая молекулярная масса. При этом адсорбционный слой формируется непосредственно на поверхности клеток актиномицета. Происходит взаимодействие между компонентами поверхности клетки, среды, продуктами метаболизма и загрязняющими веществами. Присутствие флокулянта и коагулянта в среде оказывает влияние на адсорбционные свойства клеток бактерий, по-видимому, двумя путями: специфическим связыванием с белковыми молекулами и неспецифическим связыванием с заряженными группировками на поверхности бактериальных клеток, приводящее к изменению дзета-потенциала клеток.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицированная форма биосорбента Str.chromogeness.g.0832 с ПАА и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ может быть рекомендована для удаления из сточных вод органических загрязнений. В ходе экспериментальных исследований было установлено, что наилучший эффект очистки достигается при использовании модифицированного биосорбента с ПАА.

Список литературы

1. Ерошенко Д.В., Коробов В.П. Влияние ионов двухвалентных металлов на адгезию и образование биопленок бактериями *Staphylococcus Epidermidis* // Фундаментальные исследования. 2014. № 12 (часть 8). С. 1663-1667.
2. К вопросу о воздействии наночастиц металлов, присутствующих в водной среде, на бактерии и перевиваемые культуры клеток Нер-2 и BGM / А.В. Зайганова [и др.] // Гигиена и санитария. 2013. № 1. С.76-80.
3. Оценка эффективности способов очистки сточных вод / К.К. Полянский [и др.] // Переработка молока. 2014. № 6. С. 23-25.
4. Ставская С.С. Биологическое разрушение АПАВ. К.: Наук, думка, 1981. 116 с.

5. Culture medium and grading culture technics for biofloculant production by *Paenibacilluspolymyxa* GAJ / Z.H. Yang [et al.] // Huan Jing KeXue. 2006. V. 27. No 7. P. 1444-1449.

6. Wideespread and persistent populations of a major new marine actinomycete taxon in oceansediments / T.J. Mincer [et al.] // Appl. Environ. Microbiol. 2002. V. 68. P. 5005-5011.

7. Сведения о полиакриламиде [Электронный ресурс:] [http: // ru.njgaokechem.com / FAQ.htm](http://ru.njgaokechem.com/FAQ.htm) (дата обращения 14.01.2018).

Reference

1. Eroshenko D.V., Korobov V.P. Vlijanie ionov dvuhvalentnyh metallov na adgeziju i obrazovanie bioplenok bakterijami *Staphylococcus Epidermidis* // Fundamental'nyeissledovanija. 2014. № 12 (chast' 8). P. 1663-1667.

2. K voprosu o vozdejstvii nanochastic metallov, prisutstvujushhih v vodnoj srede, na bakterii i perevivaemye kul'tury kletok Ner-2 i BGM / A.V.Zajganova [i dr] // Gigiena i sanitarija. 2013. №1. P. 76-80.

3. Ocenkaj effektivnosti sposobov ochistki stochnyh vod / K.K. Poljanskij [i dr] // Pererabotka moloka. 2014. № 6. P. 23-25.

4. Stavskaja S.S. Biologicheskoe razrushenie APAV. K.: Nauk. dumka, 1981. 116 p.

5. Culture medium and grading culture technics for biofloculant production by *Paenibacilluspolymyxa* GAJ / Z.H. Yang [et al.] // Huan Jing KeXue. 2006. V. 27. no 7. P. 1444-1449.

6. Wideespread and persistent populations of a major new marine actinomycete taxon in oceansediments / T.J. Mincer [et al.] // Appl. Environ. Microbiol. 2002. V. 68. P. 5005-5011.

7. Svedenija o poliakrilamide [Jelektronnyjresurs:] [http: // ru.njgaokechem. com. / FAQ.htm](http://ru.njgaokechem.com/FAQ.htm) (data obrashhenija 14.01.2018)

УДК 544.6 621.355 621.435

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРИДОВ НА ОСНОВЕ
НИКЕЛЯ, АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ НАКОПИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА
ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

А.В. Звягинцева*

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

**Адрес для переписки: Звягинцева Алла Витальевна, E-mail: zvygincevaav@mail.ru*

В статье представлены основные проблемы, возникающие при создании систем безопасного хранения водорода в виде гидридов никеля или алюминия. Рассмотрен механизм формирования металлических структур (электродов) для электрохимического получения гидридов алюминия. В работе показано, что процесс формирования гидридов алюминия наиболее вероятен по дефектам структуры металлов. Закачка водорода в накопитель осуществляется путем электрохимического разряда протона водорода на катоде с образованием атомарного водорода, который в дальнейшем образует с атомом металла гидридные соединения. Исследован вариант водородного аккумулятора на основе электрохимических систем. В качестве основы был использован никель, как материал, обладающий большей склонностью к поглощению водорода. Электрохимическим методом синтезированы композиты $Ni_x - V_y - H(D)_z$, в которых, при увеличении содержания бора, происходит улучшение растворимости включаемого водорода. Исследования проведены в диапазоне изменения концентраций атомарного бора в никеле от 5 ат. % до 10 ат. %, при этом зафиксировано содержание водорода в сплавах около $600 \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$ при сохранении монолитной структуры образца (без перехода к порошковому состоянию). Синтезирован электрохимический композит Ni-In с фазовым составом – $Ni_{70}In_{30}$, который обладает структурой, обеспечивающей удержание допированного дейтерия (водорода). Показано, что содержание водорода в экспериментальных образцах композита $Ni_x - In_y - H(D)_z$, определенное методом термодесорбции, составляет до 5,3 мас. %, и получена концентрация дейтерия 2 ат.Д/ат.Мет, что подтверждает, что полученный композит обладает способностью к накоплению водорода и дальнейшему сохранению его в форме металлических гидридов.

Ключевые слова: водород, никель, бор, индий, алюминий, интерметаллиды, гидриды металлов, аккумулярование, хранение, мелкокристаллическая структура, электрохимия, дефекты структуры, наводороживание

PROSPECTS OF USING HYDRIDES BASED ON NICKEL, ALUMINUM AS HYDROGEN ACCUMULATORS FOR ALTERNATIVE ENERGETICS

A.V. Zvyagintseva*

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

**Corresponding author: Alla V.Zvyagintseva, E-mail: zvygincevaav@mail.ru*

The article presents the main problems that arise when creating systems for the safe storage of hydrogen in the form of hydrides of nickel or aluminum. The mechanism of formation of metal structures (electrodes) for electrochemical production of aluminum hydrides is considered. It is shown that the formation of aluminum hydrides is most likely due to defects in the structure of metals. The hydrogen is pumped into the accumulator by electrochemical discharge of the hydrogen proton on the cathode with the formation of atomic hydrogen, which subsequently forms hydride compounds with the metal atom. The variant of a hydrogen battery based on electrochemical systems is investigated. As a basis, nickel was used as a material with a higher propensity to absorb hydrogen. The $\text{Ni}_x\text{-B}_y\text{-H (D)}_z$ composites have been electrochemically synthesized, in which, with an increase in boron content, the solubility of the included hydrogen improves. The investigations were carried out in the range of variation in the concentrations of atomic boron in nickel from 5 at. % up to 10 at. %, in this case, while maintaining the monolithic structure of the sample (without transition to the powder state), the hydrogen content in the alloys is approximately 600 cm³ / 100 g. The electrochemical composite Ni-In with a phase composition - Ni₇₀In₃₀, which has a structure providing the retention of the doped deuterium (hydrogen) is synthesized. It was shown that the hydrogen content in the experimental samples of the $\text{Ni}_x\text{-In}_y\text{-H (D)}_z$ composite determined by thermal desorption is up to 5.3 wt. %, and the deuterium concentration of 2 at. D / at. Met was obtained, which confirms that the obtained composite has the ability to accumulate hydrogen and further preserve it in the form of metallic hydrides.

Key words: hydrogen, nickel, boron, indium, aluminum, intermetallides, metal hydrides, accumulation, storage, fine-crystalline structure, electrochemistry, structural defects, hydrogenation

Введение. Большой перспективой мирового экономического развития является удовлетворение спроса на энергопотребление при одновременном сокращении выбросов парниковых газов и загрязняющих веществ [1-5]. Водород, как энергетический носитель, широко рассматривается как потенциальная экономически эффективная, возобновляемая и экологически чистая альтернатива нефти, особенно в транспортном секторе [1]. В настоящее время прилагаются большие усилия для развития устойчивой водородной экономики, которая связана с производством водорода, хранением водорода и водородным топливным элементом в циклической системе сжигания водорода [2, 6]. Одним из ключевых компонентов реализации водородной экономики для транспортных применений является разработка высокоэффективных систем хранения водорода.

В табл. 1 представлены существующие методы хранения водорода. Хотя некоторые базовые технические средства, такие как газ, под давлением и криогенно сжиженный водород в контейнерах, могут быть использованы в настоящее время, но на практике при одноразовой заправке не способны обеспечить пробег о 300 миль. В этой связи хранение водорода в современных твердотельных материалах обладает определенными преимуществами: низкой стоимостью, высокой гравиметрической и объемной плотностью, безопасным хранением и извлечением водорода в мягких термодинамических условиях. В течение последних десятилетий были изучены многие современные материалы, такие как сложные гидриды металлов [7, 8], гидриды металлов [9], металлоорганическая структуры (МОС) [10-12] и модифицированные углеродные наноструктуры для разработки эффективного хранения водорода [13, 14], но, ни один из них не может удовлетворить всем требованиям [15].

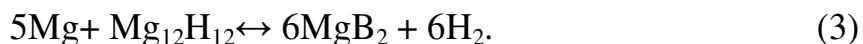
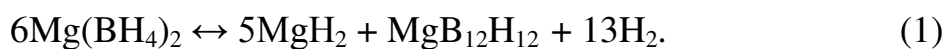
Комплексные гидриды металлов (например, NaAlH_4 , LiAlH_4 , LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, LiNH_2) в настоящее время считаются одним из перспективных материалов для хранения водорода главным образом потому, что они имеют высокую водородную емкость и являются несложными в производстве накопителей водорода. Типичная структура сложных гидридов металлов содержит катион щелочной металл (Me^{n+}) и анион гидриды (AlH_4^- , BH_4^- , NH_2^-) с электронной структурой с закрытой оболочкой.

Таблица 1

Доступные технологии хранения водорода и соответствующие рабочие температуры

Состояние	Жидкий водород	Сжатый водород	Металло-органические структуры материала	Наноструктурированные материалы	Гидриды металлов	Комплексные или сложные гидриды металлов
Температура, °C	-253 °C	25 °C	-200 °C	25 °C	330 °C	>185 °C

Следует отметить, что в этом обзоре основное внимание уделяется комплексным гидридам металлов на основе Al и В. Обобщённые характеристики этих сложных металлгидридов показывают, что их характеристики гидрирования и дегидрирования в умеренных условиях эксплуатации не устраивают либо по термодинамическим, либо кинетическим признакам. В результате большим препятствием для использования таких сложных металлгидридов в качестве бортовых материалов для хранения водорода является их относительно высокая температура десорбции водорода, низкая кинетическая скорость адсорбции десорбции и водорода, а также низкая циклическая устойчивость (фактически – время эксплуатации). Очень важно разработать эффективные химические и физические методы для улучшения свойств хранения водорода этих материалов. Возьмем в качестве примера: $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Возможный процесс десорбции водорода из $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 - \text{MgB}_2$ изображается следующими уравнениями (1) – (3) [16]:



Фактически, десорбция водорода $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ испытывает сложный процесс десорбции водорода, включающий химические реакции и физические изменения, такие как массовый перенос и разделение фаз. На первой стадии (уравнение (1)) с энтальпией и энтропией 39 кДж/моль H_2 образуются два термодина-

мически стабильных интермедиата, $\text{Mg}(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ и MgH_2 [17]. В 2008 году было получено другое значение 57 кДж/моль H_2 [18]. Реакции десорбции водорода, уравнения (2) и (3), имеют эндотермичность 75 и 87 кДж/моль H_2 . Поэтому уравнения (2) и (3) реализуются только при высокой температуре, 572 К (уравнение (2)) и 643 К (уравнение (3)). Кроме того, стабильное промежуточное соединение обычно приводит к термодинамической ловушке, в которую попадает большое количество водорода. Совсем недавно Дженсен и другие. обнаружили, что в режиме ($\sim 400^\circ\text{C}$ и ~ 950 бар) по уравнениям (2) – (3) также осуществляются реакции выделения/поглощения водорода [19]. Однако для практического применения эти условия неприемлемы.

Увеличение кинетических скоростей адсорбции и десорбции водорода, сложных металлгидридов играет важную роль в создании материалов для хранения водорода. Однако, поскольку связи В-Н в BH_4 и Al-Н в AlH_4 являются относительно сильными, их диссоциации требуют решения серьёзных проблем. Повышение кинетической скорости адсорбции и десорбции водорода неразрывно связаны с двумя процессами.

Во-первых, фазовые переходы, связанные с химическими реакциями, которые достаточно энергоёмки и замедляют кинетическую скорость.

Во-вторых, диффузия водорода в соединениях также является важным фактором, оказывающим влияние на кинетическую скорость его адсорбции и десорбции.

Переходя к проблемам водородной энергетики, необходимо сосредоточить внимание на главном – энергетической целесообразности разрабатываемого процесса. Так, водородные технологии для космоса не могут быть адекватно перенесены из стационарных водородных комплексов наземного базирования, поскольку операции компримирования, ожижения и криостатирования водорода крайне энергозатратны. Что же касается хранения водорода, то решение этого вопроса носит пока только дискуссионный характер. Так, по мнению одних авторов [20], разработка гидридного метода хранения водорода бесперспективна, поэтому за основу должен быть принят способ компримированного хране-

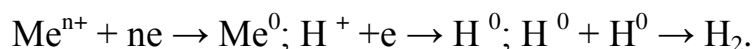
ния водорода. Главное сомнение сторонников базируется на тезисе о том, что водород закрепляется в структуре металла только по междуузлиям, в нашем представлении [21, 22] водород взаимодействует с металлами также по дефектам структуры.

С точки зрения эффективности способы хранения водорода можно расположить в ряд по степени возрастания баллонное – криостатное – металлгидридное. По энергетической эффективности в пересчёте на единицу полезного веса характер изменится: металлгидридное, баллонное, криостатное. Сравнивая характер изменения показателей по этим признакам, можно сделать вывод о приоритетном направлении развития технологий.

Общеизвестно, что наиболее активно поглощают водород элементы платинового семейства и редкоземельные металлы. Однако, использование этих материалов для широкого применения в системах аккумулирования в промышленных масштабах затруднительно вследствие высокой стоимости и острой дефицитности. Следует отметить особую роль технологии получения таких металлов, которые используются для аккумулирования водорода.

Экспериментально установлено, что электролитические металлы и сплавы, в отличие от систем металлургического производства, имеют другой механизм взаимодействия с водородом.

Во-первых: водород на электроде (катоде) выделяется совместно с образующимися атомами металла согласно уравнениям:



Во-вторых: наличие атомного водорода (1) повышает вероятность взаимодействия металла с водородом.

В-третьих: образование дефектов структуры, обладающих более высоким потенциалом, в сравнении с атомами, вследствие этого взаимодействие атома водорода становится наиболее вероятным [23, 24].

В-четвёртых, легирование металлов определёнными добавками способствует формированию структур с наибольшим числом дефектов на единицу объема металла. К тому же введение некоторых добавок способствует формированию

неявно выраженной кристаллической структуры с переходом к аморфным структурам. А металлы, находящиеся в аморфном состоянии, как известно, аккумулируют примерно на 40 % водорода больше, чем кристаллические структуры.

Цель проводимых исследований – сформировать такой состав, который бы удерживал необходимое для конкретного технического приложения количество водорода с высокой плотностью и с минимальными затратами освобождался от него.

В настоящее время в качестве накопителей водорода всё больше внимания исследователей уделяется гидридам металлов и сплавам, содержащим гидридообразующие компоненты (Ti, Ni, Al, Zr, Hf и другие), кроме того, с целью повышения удельной емкости накопителей водорода, формируются такие дефекты структуры, которые являются «ловушками» водорода. В этом отношении интересными объектами исследования являются аморфные сплавы. Состав сплава подбирается таким образом, чтобы получилась надлежащая упругость диссоциации водорода [23, 25].

В качестве таких материалов нами были выбраны никель, хром, алюминий, а также их сплавы. Ранее доказывалось, что эти металлы образуют гидриды состава NiH , NiH_2 и CrH [26, 27]. В последнее время повышенный интерес проявляется к такому высокоэнергетическому топливу, как гидрид алюминия AlH_3 .

Экспериментальная часть

Содержание водорода в сплаве определялось методом вакуумной экстракции. При этом образец помещался в кварцевую камеру в которой создавался вакуум 10^{-5} мм. рт. ст., затем нагревался до температуры 500 °С и по разности давлений до и после нагрева вычислялся объем водорода по формуле:

$$V_{H_2} = 205 \Delta P / m, \text{ см}^3 / 100 \text{ г}, \quad (4)$$

где ΔP – разность давлений, мм.рт.ст.; m – масса образца, г; коэффициент 205 определен конструктивной особенностью установки.

Исследование проводили в сульфатном электролите никелирования с использованием борсоединений класса высших полиэдрических боратов [28]. Режимы электролиза: плотность тока (i_k) 0,5 – 4,0 А/дм²; температура электролита ($t_{эл-та}$) 30-50°C; pH – 3,5-4,5. Аноды – никель. Катоды – медь марки М-1. Содержание бора в системе Ni-B определяли спектрофотометрическим методом [29]. В качестве стандартного электролита выбран режим со следующими параметрами: плотность катодного тока равна 2 А/дм², кислотность 4,0 ед. pH, температура электролита 40°C и концентрация борсодержащей добавки в электролите 0,1-1 г/л. Процентное содержание бора в образце составляло, соответственно, 0,1; 0,5 и 1 %, кислотность электролита – 4,0, температура – 40°C, $i_k = 2$ А/дм².

Композиты Ni-In также были получены путём электролитического осаждения на подложки из меди (толщина 0,05 мм). Электролит состоял из $NiSO_4 \times 7H_2O = 140$ г/л; $Na_2SO_4 \times 10H_2O = 20$ г/л; $In_2(SO_4)_3$, концентрация которого изменялась от 1 г/л до 12 г/л, и композиции добавок [30]. Электролиз проводился с платиновым анодом и медным катодом. Варьирование количеством $In_2(SO_4)_3$ обеспечивало получение композитов Ni-In с различным соотношением компонентов. Содержание компонентов в системе Ni-In определялось рентгенофлуоресцентным методом. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0.

С целью уменьшения влияния фонового водорода, имеющегося в образцах и в камере мишеней, в экспериментах использовался дейтерий – изотоп водорода. Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследовалась кинетика развития спектра десорбции дейтерия из образцов системы Ni-In в зависимости от соотношения компонентов и дозы имплантированного дейтерия. Облучение образцов и измерение спектров термодесорбции были выполнены на установке «СКИФ», детально описанной в работе [31]. Образцы крепились на фольге-нагревателе из тантала размером $5 \times 45 \times 0,1$ мм³. Измерение темпера-

туры осуществлялось вольфрамениевой термопарой ВР5/20, прикрепленной к нагревателю. Внедрение дейтерия в образцы производилось бомбардировкой ионами с энергией 12 кэВ и дозами в пределах $3 \times 10^{17} \div 3 \times 10^{18}$ ат.Д/см².

Алюминиевые образцы получали по методике изготовления анодной фольги для производства электролитических конденсаторов [32]. При этом использовался электролит для оксидного алюминиевого конденсатора, содержащий, мас.: борную кислоту – 35,7; аммиак – 12,3; воду – 19,8; этиленгликоль – остальное. Аммиак вводился в виде 25 % водного раствора.

Наводороживание алюминия проводилось электрохимическим способом с использованием кислого раствора электролита следующего состава, г/л: 700 ортофосфорной кислоты ($\rho = 1,57$ г/см³), 535 аккумуляторной серной кислоты, 57 хромового ангидрида и 270 воды. Рабочая температура 80°C, анодная плотность тока 5-80 А/дм². Оценка возможности образования гидридных соединений проводилась методом внутреннего трения, на установке, описанной в работе [33] на образцах алюминиевой фольги толщиной 16 мкм и отожженной при 400°C.

Результаты и их обсуждение

По предварительным исследованиям, проводимыми нами электрохимическими методами, а также методами вакуумной экстракции и внутреннего трения, показана хорошая обратимая растворимость водорода в этих металлах с образованием твердых растворов и гидридов. В числе требований, которые предъявляются для накопителей водорода необходимо указать на предпочтение к структурам, которые имеют относительно небольшие толщины металлов (сплошные среды) с максимально развитой поверхностью. В этом случае уменьшается вероятность образования закрытых камер, из которых невозможна экстракция водорода, и в тоже время сохраняются редуционные свойства таких систем, заключающихся в том, что время движения молекул водорода до поверхности имеет определенные конечные значения. В результате этого водород удаляется посте-

пенно из глубинных слоев сплошной среды. Для эффективного хранения водорода необходимо реализовать такие электродные системы, технология изготовления которых была бы относительно проста, позволяла получать устойчивые по параметрам (коэффициент развития поверхности) металлической структуры и обеспечивала бы максимальное накопление водорода и его полную экстракцию при работе в качестве накопителя. В качестве такого материала может быть использована алюминиевая фольга, технология изготовления которой приведена в [32]. Нами синтезируются материалы, имеющие монокристаллическое состояние и обладающие пористостью структуры с развитой поверхностью.

Решение проблемы развития поверхности для цельнометаллической структуры предполагается осуществить за счёт:

1. Включения бора в материал, как элемента, способствующего получению мелкокристаллической структуры.
2. Применения импульсных электрохимических методов.

Как следует из анализа нами проведенных исследований, условиями формирования данных структур, является ряд ограничений:

1. Постоянство концентрации электролита на всей поверхности образца;
2. Неизменность температуры электролита;
3. Абсолютное отсутствие полей другой природы;
4. Постоянство во времени концентрация электролита;
5. Равномерность плотности тока по образцу.

Рассмотрим формирование материалов на основе никеля и алюминия.

1. Алюминий.

В настоящее время алюминий широко используется во многих отраслях человеческой деятельности. Теперь этот универсальный металл может найти применение еще в одной области - в качестве аккумулятора водорода, которым будут питаться топливные элементы, приводящие в действие электрические водородные автомобили и летательные аппараты.

Было исследовано электролитическое наводороживание алюминиевых образцов с целью определения возможности взаимодействия алюминия с водо-

родом. Получены результаты измерения температурной зависимости внутреннего трения алюминиевой фольги толщиной 16 мкм и отожженной при 400°C. На рисунке 1 представлена зависимость $Q^{-1} = f(T)$ для Al фольги. Из данных рисунка 1 следует, что на кривой температурной зависимости внутреннего трения при температуре 300°C наблюдается зернограничный пик (частота колебаний образца 100 Гц). Фон внутреннего трения 5×10^{-4} . Анализ данных, представленных в [34-36] показывает, что для массивных образцов, фон внутреннего трения составляет 10^{-3} и пик наблюдается в диапазоне температур +250—+350°C. Эти результаты достаточно хорошо согласуются, если принять во внимание, что температура зернограничного пика алюминия чувствительна к размеру зерна, чистоте металла, термической обработке.

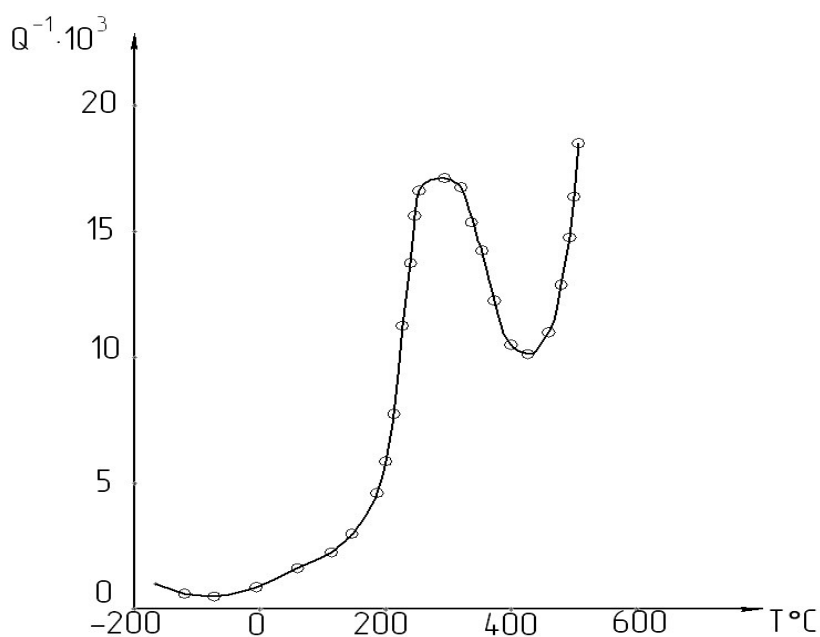


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения алюминиевой фольги, отожженной при 400°C

Экспериментальные данные работы [21-23, 28, 34, 35] и предположение о том, что дефекты структуры могут служить местами включения водорода в структуру металла, согласуются. В данном случае на основании рисунка 1 можно считать, что их наличие в структуре металла допустимо до температуры $\sim +350^\circ\text{C}$, и по этим дефектам возможно образование связи Al-H, что детально рассмотрено в работе [37]. Было установлено, что вероятность образования свя-

зи Me-H увеличивается при изменении энергии связи между отдельными атомами или группами атомов (возникновение дефектов структуры) [21-25, 38]. В этом случае создаются предпосылки для формирования структур металлов, способных аккумулировать значительные объемы водорода.

Своеобразие структуры гидрида алюминия обусловлено наличием водородных связей в этой молекуле (рис. 2). Характер геометрии молекулы определяется особенностями водородной связи, формирующий аналог бензольного кольца, поэтому его иногда называют неорганическим бензолом. Аналогия геометрии формы с бензольным кольцом определяет объемный эффект молекулы. Удельный вес гидрида алюминия $d = 1,5 \text{ г/см}^3$, что значительно ниже, чем у гидридов ионного типа. Но с другой стороны, энергия разложения невелика. Температуры экстракции лежат в пределах 140-150°C. Доступность алюминия как материала согласно критерию Кларка [39] является вполне обоснованной и ближайшие 100 лет проблем с доступностью его не будет. Тем не менее, по вопросу взаимодействия водорода с алюминием в научных кругах существуют различные мнения по их механизму. Наверное, следует признать правильным утверждение Дж. Бокриса [24] о том, что атомы алюминия взаимодействуют с водным раствором электролита только через оксидную пленку. Главным аргументом такого утверждения является высокое отрицательное значение потенциала алюминиевого электрода, при котором должно происходить активное саморастворение.

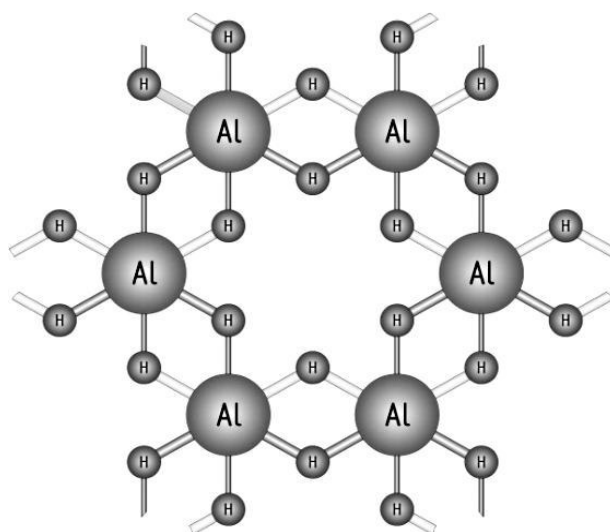


Рис. 2. Структурная формула гидрида алюминия [24]

Для обеспечения технологической возможности аккумуляирования и экстракции водорода предполагается использовать хорошо известные технологии электрохимического получения пор, которые уже апробированы в производстве электролитических конденсаторов.

Технология получения пор может быть представлена следующим образом. На аноде протекают одновременно два сопряженных процесса. Разложение воды и окисление алюминия по схеме:



Образование молекулы кислорода сопровождается эффектом тепловыделения:



При этом тепловой эффект данной реакции составляет

$$Q = 490,23 \text{ кДж/моль}.$$

Образующиеся ионы водорода также взаимодействуют с молекулами воды с образованием гидратированного иона гидроксония по схеме:



Этот процесс также сопровождается эффектом тепловыделения. Величина Q составляет 431,57 кДж/ моль.

На катоде протекает процесс восстановления воды по схеме:



Этот процесс также сопровождается экзотермическим эффектом.

Электрохимические процессы на аноде осложнены действием эффектов тепловыделения на гидродинамику процесса. Влияние тепловых эффектов существенно, и в конечном итоге именно они определяют кинетику и механизм анодного растворения алюминия.

Существует предположение, что температура на электроде в зоне реакции может на порядки превышать среднюю температуру электролита [32, 33]. Экспериментальные исследования в зоне, удаленной от поверхности электрода на 50 мкм, показали увеличение температуры от ее среднего значения в объеме электролита на 40°C [32]. В то время как толщина оксидного слоя составляет порядка 0,4 нм. Анализ химического состава электролита дает все основания предполагать, что именно ионы H^+ на аноде растворяют оксидную пленку Al_2O_3 . За счет проявления эффекта Сорэ [40] концентрация ионов водорода на поверхности электрода становится максимальной.

Аккумуляция водорода осуществляется электрохимическим способом в электролите, содержащем буферные добавки на основе окси- и дикарбоновых кислот, что позволяет уменьшить изменение pH раствора при электролизе.

На катоде в двойном электрическом слое протекает процесс дегидратации катиона гидроксония по схеме:



Далее осуществляется взаимодействие атомарного водорода со свободным атомом металла



с образованием гидрида металла. Свободный протон H^+ имеет весьма ограниченные размеры ($10^{-5} \text{ \AA}$) [41], поэтому его проникновение через оксидный слой осуществляется беспрепятственно.

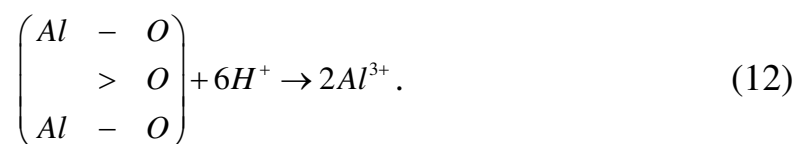
Одним из необходимых условий высокой эффективности систем аккумуляции является формирование электродной системы с высокой степенью развития поверхности, обеспечивающей высокую доступность электролита к электроду. Основным способом при этом является электрохимическая технология фор-

мирования пор. Главная особенность этой технологии – отсутствие непосредственного контакта металлического алюминия с водным раствором электролита.

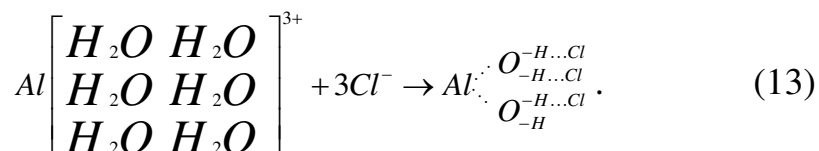
Вопрос о механизме растворения оксида алюминия носит дискуссионный характер. По мнению одних авторов определяющая роль отводится ионам Cl^- . По мнению других [32] оксидную пленку разрушают ионы водорода, образующиеся при реакции окисления воды на аноде по схеме:



По этой версии именно ионы водорода под действием эффекта $C_{орз}$ взаимодействуют с кислородом оксида Al_2O_3 , и разрушают оксидную пленку из оксида Al_2O_3 :



Катион Al^{3+} имеющий структуру инертного газа неона будет гидратироваться шестью молекулами воды по схеме:



Далее гидратированный ион алюминия взаимодействует с тремя ионами хлора, образует комплексный ион алюминия, в котором Al^{3+} образует, так называемую, мультиплетную связь. В тоже время атомы алюминия пограничных с электролитом слоев должны переходить в окисленное состояние. Активным окислителем атомов алюминия может быть кислород, образующийся на аноде при разложении воды. Специфика такого взаимодействия определяется высокой склонностью к пассивации металлического алюминия.

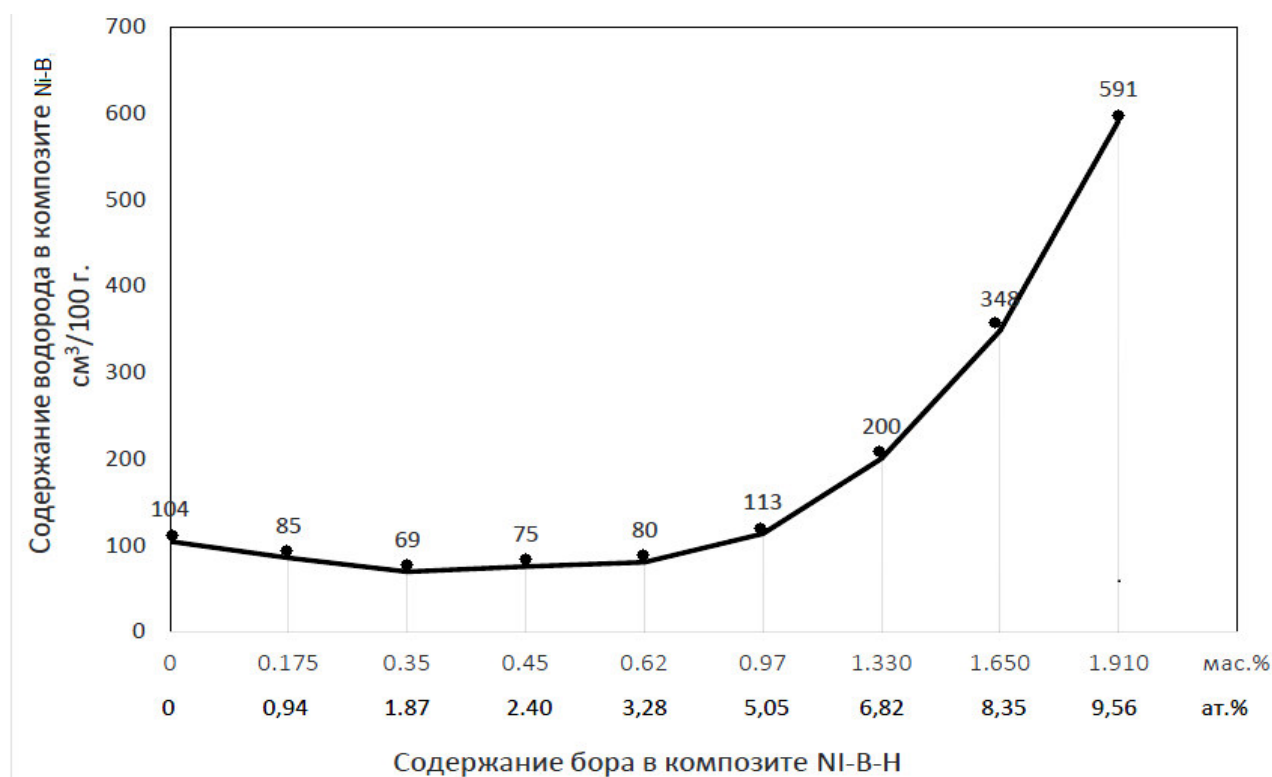
Следует обратить внимание на следующий факт. Образующийся на аноде кислород находится в атомарном состоянии до момента образования молекулы

O_2 , обладает высокой окислительной способностью. Время дезинтеграции молекулы кислорода составляет несколько миллисекунд. Но такой, же порядок изменения имеют и потенциалы изменения от E_1 до E_3 для алюминия (E_1 , E_2 , E_3). Столь значительные разницы между отдельными стадиями свидетельствует о значительном поглощении энергии от внешнего источника энергии. Многочисленные попытки экспериментального определения механизма реакций анодного окисления алюминия, пока не дали неопровержимых результатов. Однако решение этой проблемы является необходимым условием создания новой технологии аккумулирования водорода на основе гидридов алюминия и к решению этой проблемы вплотную приблизился Шалимов Ю.Н. в своих работах и своих учеников, некоторые результаты которых еще ждут публикации в открытой печати. Однозначно можно прогнозировать, несмотря на существующий у некоторых авторов скептицизм, хранение водорода в форме гидридов алюминия – это технологии будущего.

Далее необходимо осветить ещё одно направление исследования – возможность применения никеля и материалов на его основе в качестве накопителей энергии. Поскольку для стационарных установок использование легких конструкционных материалов не является обязательным, то для хранения водорода предпочтительнее использовать металлы, не обладающие высокой стоимостью, но достаточно хорошо распространенные в природе. Кроме того, обязательным условием является сохранение в металлах устойчивых дефектов структур, при изменении температуры экстракции водорода в довольно широких пределах, например, от 150 до 250°C. По этим признакам наиболее предпочтительно использовать металлы и сплавы на основе никеля, поскольку этот металл устойчив в водных щелочных растворах, что необходимо при процессах электролитического аккумулирования водорода. В тоже время, сплавы никеля обладают достаточно хорошим магнитострикционным эффектом, а это позволит при соответствующих конструкторских доработках увеличить эффективность зарядных устройств, повысить скорость и степень аккумулирования водорода.

В работе исследовались образцы композитов Ni-B и Ni-In в форме плёнок, синтезированных электрохимическим методом и обладающих повышенной степенью дефектности. Продемонстрированы электрохимические процессы их получения, в которых приведены экспериментальные данные о влиянии легирующих добавок бора и индия на водородную проницаемость синтезированных электрохимических комплексов на основе никеля $Ni_x-B_y-H_z$ и $Ni_x-In_y-H_z$. Показано, что путём создания ловушек (структурных, примесных) для водорода за счёт введения дополнительных элементов в структуру металла или изменения структуры (интерметаллиды), а также с помощью других методов можно изменить водородную растворимость металла в большую или меньшую сторону, в зависимости от технических требований.

На рис. 3 показана зависимость содержания водорода в электрохимических композитах Ni-B-H от концентрации бора, определенного методом вакуумной экстракции.



Режимы электролиза: $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$; $t_{\text{эл-та}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 4,0$; $d = 4 \text{ мкм}$; основа - медь марки М-1

Рис. 3. Зависимость содержания водорода в электрохимических композитах Ni-B-H от концентрации бора

Установлено (рис. 3), что при добавлении в Ni малых количеств бора до 2,1 ат. процента, объемное количество водорода в металле уменьшается и Ni становится более пластичным [28, 29, 42].

При увеличении количества бора более 4 ат. процентов, содержание водорода возрастает, при этом происходит изменение структуры и ряда физико-химических свойств. Никелевое покрытие с таким количеством бора увеличивает твердость, износостойкость, термостойкость объектов. Данное явление связано с особенностями катодного электровосстановления никеля в присутствии борсодержащих восстановителей и - со структурными изменениями.

При относительно малой концентрации до 2-3 ат. процентов бора, бор, внедряясь в ГЦК решетку никеля, концентрируется по границам кристаллитов и дефектам решетки никеля, блокирует их, и это тормозит включение водорода. При концентрации бора более 7 ат. % наблюдается переход от кристаллической структуры к аморфной, возникают дополнительные дефекты в ГЦК решетке никеля, которые являются основой для включения водорода, достигающего при содержании бора 9 ат. % порядка $600 \text{ см}^3/100\text{г}$. Увеличение содержания водорода в Ni-B связано с захватом водорода в окружение бора и их большим взаимодействием, чем с никелем, и, как результат, – с последующим образованием комплексов. Очевидно, бор является примесной ловушкой для атомов водорода [43, 44]. Проведенные исследования согласуются с литературными данными: при поглощении водорода никелем происходит образование гидрида, распадающегося при низкой температуре 46°C с выделением водорода: $3\text{NiH}_2 \rightarrow \text{Ni} + 2\text{NiH} + 2\text{H}_2$ [45].

Для экспериментального подтверждения нашего предположения, что в электрохимических системах интерметаллиды металлов могут являться структурной ловушкой для атомов водорода, была выбрана система, которая, согласно литературным данным, традиционно не склонна к поглощению водорода и образованию металл-гидридной фазы– электрохимический композит Ni-In.

В работе исследован фазовый состав и структура электрохимических композитов Ni-In в зависимости от содержания $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в электролите. На ос-

новании проведенных исследований подобран состав электролита с содержанием сульфата индия $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в электролите, который позволяет получать мелкокристаллические и равнозернистые Ni-In композиты. При использовании концентрации $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в электролите 4 г/л получены образцы состава – $\text{Ni}_{70}\text{In}_{30}$. Результаты рентгеноструктурного анализа представлены в табл. 2. При содержании в электролите $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в количестве менее 2 г/л на катоде осаждается никель, присутствие чистого индия и его соединений с никелем не обнаружено. С увеличением содержания сульфата индия (III) в растворе от 2 г/л и выше на катоде осаждается чистый никель и интерметаллиды: InNi_2 , InNi_3 , In_3Ni_2 , $\eta\text{-In}_{27}\text{Ni}_{10}$. о возможности образования, которых свидетельствует фазовая диаграмма системы Ni-In [46].

При увеличении концентрации индия в композитах более 30 мас. % In на дифрактограммах присутствуют линии, соответствующие интерметаллидам In-Ni_3 и In_2Ni . Методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС) исследовалась кинетика развития спектра десорбции дейтерия из образцов системы Ni-In в зависимости от соотношения компонент. С целью уменьшения влияния фонового водорода, имеющегося в образцах и в камере мишеней, в экспериментах использовался изотоп водорода – дейтерий.

Таблица 2

Зависимость фазового состава электрохимических композитов никель – индий от содержания индия

Номер образца	Содержание $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в электролите, г/л	Содержание индия в композите Ni-In, масс. %	Ni	InNi_2	InNi_3	In_3Ni_2	$\text{In}_{27}\text{Ni}_{10}$	In	InNi
1	2	24	+	+	+	+	+	-	-
2	4	38	+	+	+	+	+	+	-
3	8	45,6	+	+	+	+	+	+	+
4	12	61,3	-	+	+	+	+	+	+

Далее в электрохимический композит по ранее описанной в статье схеме методом ионной имплантации вводили изотоп водорода – дейтерий. Впервые возможность дополнительного введения водорода в электрохимическую систе-

му рассмотрена в [22, 30, 31, 47]. На рис. 4 представлен спектр термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы композита $\text{Ni}_{70}\text{In}_{30}$ в зависимости от дозы имплантированного дейтерия и для одного фазового состава образца. Как видно на рис. 4, структура спектра ТДС дейтерия является функцией имплантационной дозы. При низких дозах имплантированного дейтерия в спектре присутствует один пик с температурой максимума ~ 530 К. Повышение дозы приводит к появлению нового низкотемпературного пика с температурой максимума ~ 420 К. При дальнейшем увеличении дозы температура максимума этого пика газовой выделения постепенно смещается в область более низких температур.

Рост концентрации дейтерия приводит к образованию как твердого раствора дейтерия в композите $\text{Ni}_{70}\text{In}_{30}$, температура распада которого в вакууме ~ 530 К, так и гидрида, температура распада которого ~ 350 К. При насыщении композита состава 45,6 мас. % In дейтерием с помощью ионной имплантации предельно достижимая концентрация дейтерия 2 ат. D/ат. Мет. Увеличение концентрации индия приводит к росту количества удерживаемого дейтерия в композите. Показано, что допустимо получение образцов композита $\text{Ni}_x\text{-In}_y\text{-D}_z$ с содержанием дейтерия до 2 ат. D/ат. Мет, что соответствует 5,3 мас. % (для композитов данного состава).

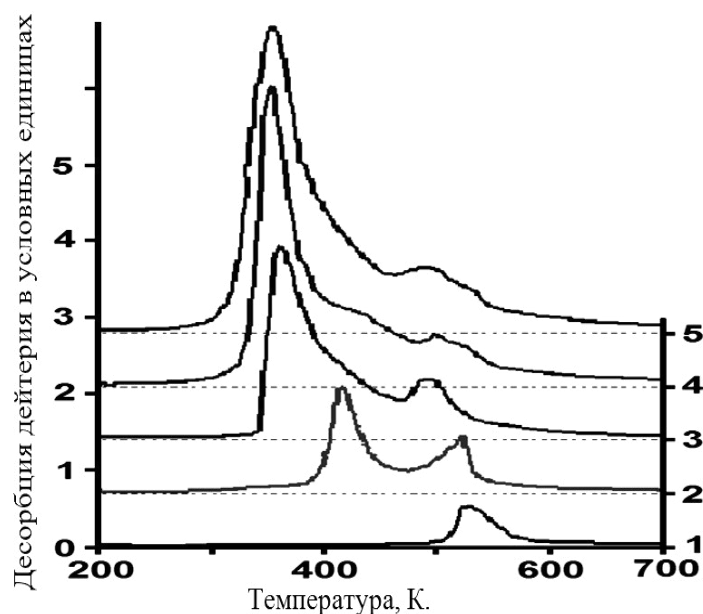


Рис. 4. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы композита $\text{Ni}_{70}\text{In}_{30}$:
1 - 3×10^{17} D/cm²; 2 - 7.5×10^{17} D/cm²; 3 - 1.3×10^{18} D/cm²; 4 - 2×10^{18} D/cm²; 5 - 3×10^{18} D/cm²

Таким образом, по нашим данным, аккумулярующие свойства никеля при наличии в нем интерметаллидов индия увеличиваются, так как в окрестности интерметаллида индия могут возникать напряжения растяжения и водород сегрегируется на границе этих соединений, что подтверждается данными термодесорбционного анализа.

Заключение

В ходе работы были достигнуты следующие основные результаты:

1. Методом внутреннего трения на основании зависимости $Q^{-1} = f(T)$ для Al фольги при температуре 300°C зафиксирован зернограницный пик (частота колебаний образца 100 Гц), свидетельствующий о возможности образования водородных соединений алюминия, его гидридов. Природа водородного пика, его величина и смещение по оси температур зависит от концентрации включенного водорода. Максимум пика внутреннего трения Q^{-1} в случае релаксации тем больше, чем выше концентрация диффундирующих внедренных атомов и чем сильнее каждый внедренный атом искажает кристаллическую решетку металла.

2. Подтверждено, что, благодаря формированию структуры определенной степени дефектности (за счет структурных и примесных ловушек для водорода) за счет введения дополнительных элементов в структуру (в нашем случае бора) или изменения структуры (интерметаллиды индия), изменяется способность металлов к накоплению водорода.

3. Подтверждён факт, что формирование водородных ловушек, изменяющих структуру электрохимических композитов, приводит к изменению способности к поглощению водорода металлами, что является одним из способов управления водородной проницаемостью металлов, приводящему к созданию материалов – накопителей водорода.

4. Электрохимическим методом синтезированы композиты $Ni_xB_yH_z$, в которых, при увеличении содержания бора, происходит улучшение растворимости включаемого водорода. Исследования проведены в диапазоне изменения концентраций и атомарного бора в никеле от 5 ат. % до 10 ат. %, при этом за-

фиксировано содержание водорода в сплавах около $600 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ при сохранении монокристаллической структуры образца (без перехода к порошковому состоянию). Для измерения концентрации водорода в матрице применялся метод вакуумной экстракции.

5. Исследован фазовый состав электрохимических композитов $\text{Ni}_x\text{-In}_y$. В результате подобран состав электролита с оптимальным содержанием сульфата индия в электролите, позволивший получить мелкокристаллические и равнозернистые композиты $\text{Ni}_{70}\text{In}_{30}$, которые способны к удержанию имплантированного дейтерия.

6. Методом масс-спектропии изучены спектры термодесорбции дейтерия из композитов $\text{Ni}_{70}\text{In}_{30}\text{-D}_x$, позволившие выделить температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от дозы имплантации. В результате показана возможность получения образцов с содержанием дейтерия до 2 ат. D/ат. Мет, что соответствует 5,3 мас. % (для композитов данного состава).

7. Предлагаемые технологии основаны на использовании доступных материалов (на основе никеля, алюминия), обладающих ресурсом массового производства промышленностью. В настоящее время получены образцы в виде ленты и пластин с технически необходимым по энергетическим характеристикам содержанием водорода в образце для эксплуатации. На основе металлгидридных накопителей заявлены и получены патенты на изобретение устройств [48-51].

Резюмируя вышеизложенное, можно определить два основных направления применения водородных накопителей:

1. Современные водородные технологии целесообразно использовать в установках компактного и безопасного хранения водорода в энергогенерирующих комплексах.

2. Водородные гидридные комплексы – перспективные и надёжные аккумуляторы, которые могут быть использованы для преобразования энергии водорода в другие виды энергопотребления как напрямую, так и для сглаживания пиковых нагрузок на существующих энергетических комплексах (электростан-

циях, тепловых энергосистемах и т. п.). Результаты экспериментальных исследований и технологий ведущих предприятий энергетики создают предпосылки для реализации новых подходов к системам энергосбережения, как например, в работах [52-54] для технических объектов различного назначения с целью повышения их надежности.

3. Одно из возможных применений водорода – энергообеспечение беспилотных летательных аппаратов. А также возможны другие приложения на объектах гражданского и оборонного назначения.

Список литературы

1. Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*. 2001; 414:353-8.
2. Crabtree GW, Dresselhaus MS, Buchanan MV. The hydrogen economy. *Physics Today*. 2004 Dec; 57(12):39-44.
3. Schultz MG, Diehl T, Brasseur GP, Zittel W. Air pollution and climate-forcing impacts of a global hydrogen economy. *Science*. 2003 Oct 24; 302(5645):624-7.
4. Schüth F. Challenges in hydrogen storage. *European Physical Journal-Special Topics*. 2009 Sep; 176:155-66.
5. Dresselhaus MS, Thomas IL. Alternative energy technologies. *Nature*. 2001; 414:332-7.
6. Ohi J. Hydrogen energy cycle: An overview. *J Mater Res* 2005 Dec; 20(12):3180-7.
7. Orimo S, Nakamura Y, Eliseo JR, Züttel A, Jensen CM. Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chem Rev*. 2007; 107(10):4111-32.
8. Jain IP, Jain P, Jain A. Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides. *J Alloys Compd*. 2010 Aug 6; 503(2):303-39.
9. Graetz J. New approaches to hydrogen storage. *Chem Soc Rev*. 2009; 38:73-82.

10. Rowsell JLC, Yaghi OM. Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *AngewChemInt Ed.* 2005; 44:4670-9.
11. El-Kaderi HM, Hunt JR, Mendoza-Cortes JL, Cote AP, Taylor RE, O'Keeffe M, et al. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. *Science.* 2007; 316:268-72.
12. Rosi NL, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak DT, Kim J, O'Keeffe M, et al. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science.* 2003; 300:1127-9.
13. Berseth PA, Harter AG, Zidan R, Blomquist A, Araujo CM, Scheicher RH, et al. Carbon Nanomaterials as Catalysts for Hydrogen Uptake and Release in NaAlH_4 . *Nano Lett.* 2009; 9(4):1501-5.
14. Li M, Li, Y, Zhou. Z, Shen. P, Chen. Z. Ca-Coated Boron Fullerenes and Nanotubes as Superior Hydrogen Storage Materials. *Nano Lett.* 2009; 9:1944-8.
15. Felderhoff M, Weidenthaler C, von Helmolt R, Eberle U. Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges. *Phys ChemChem Phys.* 2007 Jun 7; 9(21):2643-53.
16. Li HW, Yan YG, Orimo S, Zuttel A, Jensen CM. Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage. *Energies.* 2011 Jan; 4(1):185-214.
17. Matsunaga T, Buchter F, Mauron P, Bielman A, Nakamori Y, Orimo S, et al. Hydrogen storage properties of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. *J Alloys Compd.* 2008 Jul 14; 459(1-2):583-8.
18. Li HW, Kikuchi K, Nakamori Y, Ohba N, Miwa K, Towata S, et al. Dehydrodriving and rehydrodriving processes of well-crystallized $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ accompanying with formation of intermediate compounds. *ActaMaterialia.* 2008 Apr; 56(6):1342-7.
19. Severa G, Ronnebro E, Jensen CM. Direct hydrogenation of magnesium boride to magnesium borohydride: demonstration of > 11 weight percent reversible hydrogen storage. *ChemCommun.* 2010; 46(3):421-3.
20. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов.

Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2005. №12 (32). С. 14-37.

21. Zvyagintseva A.V. Hydrogen permeability of nanostructured materials based on nickel, synthesized by electrochemical method /Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017). – IEEE Catalog Number: CFP17F65-ART. – Part 2. – 02NTF41–1-02NTF41-5.

22. Звягинцева А.В. Гибридные функциональные материалы, формирующие металлические структуры с оптимальной дефектностью для хранения водорода в гидридной форме /Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – Саров: Изд-во «Научно-технический центр «ТАТА», 2017. – Номер: 16-18 (228-230). С. 89-103.

23. Zvyagintseva, A.V. On the Stability of Defects in the Structure of Electrochemical Coatings [Текст] / Zvyagintseva A.V., Shalimov Yu. N. //Surface Engineering and Applied Electrochemistry. - 2014. - Vol. 50. No. 6. - PP. 466–477.

24. Бокрис Дж. Новые проблемы современной электрохимии. – М.: Иностранная литература, 1962. 462 с.

25. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия. 1987. 328 с.

26. Belov M.P., Isaev E.I., Vekilov Yu. Kh. Ab initio lattice dynamics of CoH and NiH. Journal of Alloys and Compounds, doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.164 (2010).

27. Ghigo G., Roos B.O., Stancil P.C., Weck P.F. –«A theoretical study of the excited states of CrH: Potential energies, transition moments, and lifetimes» J. Chem. Phys., 2004, 121, No.17, p.8194-8200.

28. Zvyagintseva, A.V. Interaction peculiarities of hydrogen and Ni-B galvanic alloys /A.V. Zvyagintseva //Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. – Springer, 2008. – P. 437 – 442.

29. Звягинцева А.В. Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором, в изделиях электронной техники //Гальванотехника и обработка поверхности. 2007, т.XV, №1, с. 16-22.

30. Звягинцева А.В. Электроосаждение покрытий никель – индий из сульфатно-хлоридного электролита /А.В. Звягинцева, А.И. Фаличева //Гальванотехника и обработка поверхности. – М.: Изд-во Российского химико-технологического ун-та им. Д.И. Менделеева, 1994. - Т. 3 - №5 - 6. - С. 47- 51.

31. Звягинцева А.В. Температурные интервалы десорбции дейтерия из Ni–In композитов [Текст] /А.В. Звягинцева, А.Н. Морозов, И.М. Кирьян //Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. INISM'14. Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова ///Под ред. Д-ра техн. наук А.А. Юхимчука. Саров: ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ», 2015. – С. 106-119.

32. Шалимов Ю.Н., Батаронов И.Л., Хрипунов К.Г., Островская Е.Н., Литвинов Ю.В. Особенности процессов газовыделения электрохимических реакций в условиях импульсного электролиза // Альтернативная энергетика и экология. (ISJAEE). №8, 2005. С. 16-18.

33. Гранкин Э.А., Шалимов Ю.Н., Островская Е.Н. Зависимость внутреннего трения электролитического хрома от режимов электрокристаллизации. Альтернативная энергетика и экология, 2004, (7), 12-18.

34. Блантер М.С., Пигузов Ю.В. и др. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях. М.: Металлургия. 1991. 248 с.

35. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия. 1974. 351 с.

36. Криштал М.А., Пигузов Ю.В., Головин С.А. Внутреннее трение в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1964. 246 с.

37. Mirsaidov U. Synthesis, Properties, and Assimilation Methods of Aluminium Hydride (англ.) // Edited by T. Nejat Veziroğlu, Svetlana Yu Zaginaichenko, Dmitry V. Schur, Bogdan Baranowski, Anatoliy P. Shpak Hydrogen Materials

Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials : NATO Science for Peace and Security Series / NATO Science for Peace and Security Series A.: – Springer, 2007. – P. 77-85. – 384 с.

38. Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов /Монография. Воронеж: ВГТУ, 2012. 247 с.

39. Геохимия и экология химических элементов: Справочное пособие / Чертко Н.К., Чертко Э.Н. Мн.: Издательский центр БГУ, 2008. –140 с.

40. Де Гроот С. Р. Термодинамика необратимых процессов. – М.: ГИТТЛ, 1956. – 277 с.

41. Химический энциклопедический словарь / гл. редактор И.Л. Кнунянц. – М.: «Советская энциклопедия», 1983. – С. 484. – 792 с.

42. Звягинцева А.В. Способность материалов на основе никеля наноразмерного диапазона к аккумулярованию водорода. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». - Саров: НТЦ «ТАТА», 2015. – №21 (185). –С. 150-155.

43. Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристалле. М.: Мир, 1985. 551 с.

44. Звягинцева А.В. Структурные и примесные ловушки для точечных дефектов: монография /А.В. Звягинцева. Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017. 216 с.

45. Шрейдер А.В. Водород в металлах. М.: Знание. 1979. 63 с.

46. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник, ред. Н.П. Лякишев, том 3, кн. 1. М.: Машиностроение. 2001, 872 с.

47. Zvyginceva A.V., Morozov O.M., Zhurba V.I., Progolaieva V.O. Effectsof Deuterium Concentrationon Deuterium Desorption Temperature Rangefrom Ni – In Composites (Влияние концентрации дейтерия на диапазон десорбции дейтерия из Ni-In-композитов). Scientific Journal. Proceedings of the international conference. Nanomaterials: applications and properties. Vol. 2 No 1.

48. Пат. № 2521904 Российская Федерация. МПК 51, F17C 11/00. Аккумулятор водорода. [Текст] /Звягинцева А.В. Заявитель и патентообладатель –

Звягинцева А.В. – 2013113421/06; заявл. 10.08.2013; опубл. 10.07.2014; бюл. № 19; – 5с.

49. Пат. № 2530235 Российская Федерация. МПК 51, C22B 9/16, B22D 27/02, C01B 6/24, C22C 19/03, C22F 1/10. Применение электролитического расплава для получения сплава Ni-B для аккумуляторов водорода. [Текст] /Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. Заявитель и патентообладатель - Звягинцева А.В. – 2013101100/02; заявл. 20.07.2014; опубл. 10.10.2014; бюл. № 28; – 3с.

50. Пат. № 2530230 Российская Федерация. МПК 51, C22C 19/03, C01B 6/24, C25C 1/24, C22F 3/00, C25C 3/36. Способ получения сплава Ni-B с дефектами структуры, используемого в качестве аккумулятора водорода [Текст] /Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. Заявитель и патентообладатель – Звягинцева А.В. – 2013106114/02; заявл. 12.08.2013; опубл. 10.07.2014; бюл. № 28; –3с.

51. Пат. № 2604092 Российская Федерация. Устройство для изменения траектории космических объектов [Текст] /Звягинцева А.В. Заявитель и патентообладатель - Звягинцева А.В. – Заявка 2015128087 от 10.07.2015.; решение о выдаче патента от 01.11. 2016.

52. Сазонова С.А. Управление гидравлическими системами при резервировании и обеспечении требуемого уровня надежности // Вестник Воронежского института высоких технологий. – 2016. – №1(16). – С. 43-45.

53. Сазонова С.А. Оценка надежности работы гидравлических систем по показателям эффективности // Вестник Воронежского института высоких технологий. – 2016. – №1(16). – С. 37-39.

54. Сазонова С.А. Оценка надежности работы сетевых объектов // Вестник Воронежского института высоких технологий. – 2016. – №1(16). – С. 40-42.

REFERENCES

1. Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature. 2001; 414: 353-8.

2. Crabtree GW, Dresselhaus MS, Buchanan MV. The hydrogen economy. *Physics Today*. 2004 Dec; 57 (12): 39-44.
3. Schultz MG, Diehl T, Brasseur GP, Zittel W. Air pollution and climate-forcing impacts of a global hydrogen economy. *Science*. 2003 Oct 24; 302(5645): 624-7.
4. Schüth F. Challenges in hydrogen storage. *European Physical Journal-Special Topics*. 2009 Sep; 176:155-66.
5. Dresselhaus MS, Thomas IL. Alternative energy technologies. *Nature*. 2001; 414: 332-7.
6. Ohi J. Hydrogen energy cycle: an overview. *J Mater Res* 2005 Dec; 20(12): 3180-7.
7. Orimo S, Nakamura Y, Eliseo JR, Züttela a, Jensen CM. Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Chem Rev*. 2007; 107 (10):4111-32.
8. Jain IP, Jain P, Jain A. Novel hydrogen storage materials: a review of lightweight complex hydrides. *J Alloys Characterize The Compd Performance*. 2010 Aug 6; 503(2): 303-39.
9. Graetz J. New approaches to hydrogen storage. *ChemSoc Rev*. 2009; 38: 73-82.
10. Rowsell JLC, Yaghi OM. Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Angew ChemInt Ed*. 2005; 44: 4670-9.
11. El-Kaderi HM, Hunt JR, Mendoza-Cortes JL, Cote AP, Taylor RE, O'keeffe M, et al. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. *Science*. 2007; 316: 268-72.
12. Rosi NL, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak DT, Kim J, O'keeffe M, et al. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science*. 2003; 300: 1127-9.
13. Berseth PA, Harter AG, Zidan R, Blomquist a, Araujo CM, Scheicher RH, et al. Carbon Nanomaterials as Catalysts for Hydrogen Uptake and Release in NaAlH₄. *Nano Lett*. 2009; 9 (4): 1501-5.
14. Li M, Li, Y, Zhou. Z, Shen. P, Chen. Z. Ca-Coated Boron Fullerenes and Nanotubes as Superior Hydrogen Storage Materials. *Nano Lett*. 2009; 9: 1944-8.

15. Felderhoff M, Weidenthaler C, von Helmolt R, Eberle U. Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges. *Phys ChemChem Phys*. 2007 Jun 7; 9(21):2643-53.
16. Li HW, Yan YG, Orimo S, Zuttel a, Jensen CM. Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage. *Energy*. 2011 Jan; 4(1): 185-214.
17. Matsunaga t, Buchter F, Maunon P, Bielman A, Nakamori Y, Orimo S, et al. Hydrogen storage properties of Mg(BH₄)₂. *J Alloys Characterize The Compd Performance*. 2008 Jul 14; 459(1-2): 583-8.
18. Li HW, Kikuchi K, Nakamori Y, Ohba N, Miwa K, Towata S, et al. Dehydrodring and rehydrodring processes of well-crystallized Mg(BH₄)₂ accompanying with formation of intermediate compounds. *ActaMaterialia*. 2008 Apr; 56 (6): 1342-7.
19. Seven G, Ronnebro E, Jensen CM. Direct hydrogenation of magnesium boride to magnesium borohydride: demonstration of > 11 weight percent reversible hydrogen storage. *Chem Commun*. 2010; 46 (3): 421-3.
20. Tarasov B. P., Burnasheva V. V., Lototsky M. V., Yartys ' V. A. Methods for hydrogen storage and feasibility to use metalhydrides. *International scientific journal «Alternative energy and ecology»*, 2005. No. 12 (32). C. 14-37.
21. Zvyagintseva A. V. Hydrogen stability of nanostructured materials based on nickel, synthesized by electrical method /*Proceedings of the 2017 IEEE 7th international Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017)*. – IEEE Catalog Number: CFP17F65-ART. – Part 2. 02NTF41-1-02NTF41-5.
22. Zvyagintseva A.V. Hybrid functional materials that form metal structures with optimal deficiency for the storage of hydrogen in hydride form /*international scientific journal for Alternative energy and ecology*. – Sarov: Publishing house «Scientific-technical centre «TATA»», 2017. - Number: 16-18 (228-230). C. 89-103.
23. Zvyagintseva, A.V. on the Stability of Defects in the Structure of Electrical Coatings [Text] / Zvyagintseva A.V., Shalimov Yu. N. / / *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. - 2014. - Vol. 50. No. 6. – PP. 466-477.
24. Bakris George. *New problems of modern electrochemistry*. – Moscow: Foreign literature, 1962. 462 p.

25. Suzuki K., Fujimori H., Hashimoto K. Amorphous metals. M.: Metallurgy. 1987. 328 p.
26. M. P. Belov, E. I. Isaev, Vekilov Yu. Kh. Ab initio lattice dynamics of CoH and NiH. Journal of Alloys and Compounds, doi:10.1016/j. jallcom.2010.09.164 (2010).
27. G. Ghigo, B. O. Roos, Stancil P. C., Weck P. F. «A theoretical study of the excited states of CrH: Potential energies, transition moments, and lifetimes» J. Chem. Phys., 2004, 121, no.17, p.6.8194-8200.
28. Zvyagintseva, A. V. Interaction peculiarities of hydrogen and Ni-B galvanic alloys /A. V. Zvyagintseva //Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. – Springer, 2008. – P. 437-442.
29. Zvyagintseva A.V. Interrelation of structure and properties of electroplated Nickel coatings doped with boron in electronic products //electroplating engineering and surface treatment. 2007, vol. XV, no. 1, pp. 16-22.
30. Zvyagintseva A.V. Electrodeposition of coatings of the Nickel – indium from sulfate-chloride electrolyte /V. A. Zvyagintsev, A. I. Palicheva //electroplating and surface treatment. – M.: publishing House of the Russian chemical and technological UN-TA im. D. I. Mendeleev, 1994. - Vol. 3 - № 5-6. - Pp. 47-51.
31. Zvyagintseva A.V. Temperature range desorption deuterium from Ni–In composites [Text] /A. V. Zvyagintseva, A. N. Morozov, I. M. Kiryan //Interaction of hydrogen isotopes with structural materials. IHISM14. Collection of reports of the Fifth international conference and the Ninth international school of young scientists and specialists. A. A. Kurdyumov // ed D-RA tekhn. Sciences A. A. Yukhimchuk. Sarov: FSUE «RFNC–VNIIEF», 2015. – S. 106-119.
32. Shalimov Yu. N., Bataronov I. L., Khripunov, G. K., Ostrovskaya E. N., Litvinov Yu. V. Peculiarities of the processes of gas-chemical reactions under conditions of published electrolysis // Alternative energy and ecology. (ISJAEE). No. 8, 2005. C. 16-18.
33. Grankin E. A., Shalimov Yu. N., Ostrovskaya E. N. The dependence of the internal friction of electrolytic chromium on the modes of electrocrystallization. Alternative energy and ecology, 2004, (7), 12-18.

34. Blanter M. S., Pogosov Yu. V., etc., the Method of internal friction in metallographic studies. M.: Metallurgy. 1991. 248 p.
35. Postnikov V. S. Internal friction in metals. M.: Metallurgy. 1974. 351 p.
36. Krishtal M. A., Pigusov Y. V., Golovin, S. A., Internal friction in metals and alloys. M.: Metallurgy, 1964. 246 p.
37. Mirsaidov U. Synthesis, Properties, and Assimilation Methods of Aluminium Hydride (eng.) // Edited by T. Nejat Veziroğlu, Svetlana Yu Zaginaichenko, Dmitry V. Schur, Bogdan Baranowski, Anatoliy P. Shpak Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials : NATO Science for Peace and Security Series / NATO Science for Peace and Security Series a: – Springer, 2007. – P. 77-85. – 384 p.
38. Vlasov N. M. Zvyagintseva A.V. Mathematical modelling of hydrogen permeability of metals /Monograph. Voronezh: VSTU, 2012. 247 p.
39. Geochemistry and ecology of the chemical elements: a reference guide / Chertko N. To., Certco E. N. Mn.: Publishing center BSU, 2008. –140 p.
40. De Groot, S. R. Thermodynamics of irreversible processes. – M.: gittl, 1956. – 277 p.
41. Chemical encyclopedic dictionary / editor in chief I. L. Knunyants. – M.: «Soviet encyclopedia», 1983. – P. 484. – 792 p.
42. Zvyagintseva A.V. The ability of the materials based on Nickel nano-scale range for hydrogen storage. International scientific journal «Alternative energy and ecology». – Sarov, STC «TATA», 2015. – No. 21 (185). – S. 150-155.
43. Theodosiou K., Elastic models of defects in the crystal. M.: Mir, 1985. 551 p.
44. Zvyagintseva A.V. Structural and impurity traps for point defects: monograph /A. V. Zvyagintseva. Voronezh: Voronezh state technical University, 2017. 216 p.
45. Schrader V. A. Hydrogen in metals. M: Knowledge. 1979. 63p.
46. State diagrams of double metallic systems: Reference book, ed. N.P. Liakishchev, vol. 3, kN. 1. M.: Mechanical Engineering. 2001, 872 p.
47. Zvyginceva A. V., Morozov O. M., Zhurba V. I., V. O. Progolaieva Effect of Concentration on Deuterium Desorption Temperature Range from Ni –

In Composites (the effect of the concentration of deuterium in the range desorption deuterium from Ni-In composites). The Scientific Journal. Proceedings of the international conference. Nanomaterials: applications and properties. Vol. 2 no 1.

48. Pat. № 2521904 Russian Federation. IPC 51, F17C 11/00. The battery is hydrogen. [Text] /A. Zvyagintsev, V. Applicant and patentee – Zvyagintseva A.V. – 2013113421/06; Appl. 10.08.2013; publ. 10.07.2014; Byul. No. 19, 5p.

49. Pat. № 2530235 Russian Federation. IPC 51, C22B 9/16, B22D 27/02, C01B 6/24, C22C 19/03, C22F 1/10. The use of electrolytic melt to produce the alloy Ni-B for hydrogen storage. [Text] / Zvyagintsev A.V., Shalimov Yu. N. Applicant and patent holder-Zvyagintsev A.V.-2013101100/02; declared. 20.07.2014; publ. 10.10.2014; Byul. No. 28; 3p.

50. Pat. № 2530230 Russian Federation. IPC 51, C22C 19/03, C01B 6/24, C25C 1/24, C22F 3/00, C25C 3/36. A method of producing Ni-B with defects in the structure, used as hydrogen battery [Text] /Zvyagintseva A.V., Shalimov Yu. N. The applicant and the patentee is Zvyagintseva A.V. – 2013106114/02; Appl. 12.08.2013; publ. 10.07.2014; Byul. No. 28; 3p.

51. Pat. No. 2604092 Russian Federation. Device for changing the trajectory of space objects [Text] /A. Zvyagintsev, V. Applicant and patentee – Zvyagintsev A. V. – Application 2015128087 on 10.07.2015.; decision on issuance of a patent from 01.11. 2016.

52. Sazonova A. S. the operation of the hydraulic system when reserving and securing the required level of reliability // proceedings of Voronezh Institute of high technologies. – 2016. – No. 1 (16). P. 43-45.

53. Sazonov S. A. Evaluation of the reliability of hydraulic systems in terms of effectiveness // Vestnik of Voronezh Institute of high technologies. – 2016. – No. 1 (16). P. 37-39.

54. Sazonov, S. A. evaluation of the reliability of the network objects // Vestnik of Voronezh Institute of high technologies. – 2016. – No. 1 (16). P. 40-42.

УДК 625.7/.8

**ЮРИДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОТВОДА ЗЕМЕЛЬ ПОД
РАСПОЛОЖЕНИЕ ТРАНСПОРТНО-ЛОГИСТИЧЕСКОЙ
ИНФРАСТРУКТУРЫ**

*А.В. Еремин, Л.А. Кукин, 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: robi57@mail.ru*

В статье рассмотрены актуальные проблемы Российского законодательства относительно отвода земель под автомобильные дороги, а именно рассмотрено 717 Постановление Правительства Российской Федерации, его достоинства и недостатки, а также другое законодательство и частные случаи судебной практики об изъятии и резервировании земли под автомобильные дороги.

Ключевые слова: закон, автомобильная дорога, отвод, норма, спор, строительство, проект, проектирование дороги

**LEGAL ASPECTS OF LAND ALLOTMENT FOR FOR THE LOCATION OF
TRANSPORT AND LOGISTICS INFRASTRUCTURE**

*A.V. Eremin, L.A. Kukin, O.B. Kukina**

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

**Corresponding author: Olga B. Kukina, E-mail: robi57@mail.ru*

The article deals with the actual problems of Russian legislation on the allocation of land for roads, namely considered 717 Decree of the Government of the Russian Federation, its advantages and disadvantages, as well as other legislation and particular cases of judicial practice on the seizure and reservation of land for roads.

Keywords: law, road, allotment, dispute, construction, project, road project

В настоящее время мы не можем представить развитие нашего государства, нашей страны, без расширения, увеличения и строительства новых автомобильных дорог. Не секрет, что автомобильные дороги являются неотъемлемой частью инфраструктуры, ведь без них практическое и фактическое существование будет сильно затруднено, а порой и невозможно.

В связи с развитием нашей страны, улучшением экономической обстановки, развитием новых направлений, разработки территорий ранее необжитых, в конце концов, с возвращением части Крымского полуострова, необходимость постройки автомобильных дорог просто необходима. Существует множество государственных программ, направленных на развитие и восстановление сельского хозяйства [1,2,3], разработку полезных ископаемых Сибири, есть даже предложения передислоцировать столицу из центральной части России на север, все это невозможно без автомобильных дорог. Но для строительства дорог необходима земля, которая бывает в разных формах собственности, что создает, безусловно, некие проблемы, о которых мы поговорим позже.

С вступлением в силу Постановления Правительства РФ от 02.09.2009 № 717 «О нормах отвода земель для размещения автомобильных дорог и (или) объектов дорожного сервиса» появляются новые нормы и правила отвода земель под дороги и дорожные сервисы [4]. В настоящее время данную процедуру регламентируют как федеральное законодательство, так и законы субъектов федерации и другие нормативно-правовые акты. Основными «базами» являются: «Земельный кодекс Российской Федерации» от 25.10.2001 N 136-ФЗ, нормы отвода земель для автомобильных дорог СН 467-74, утвержденные Постановлением Государственного комитета Совета Министров СССР по делам строительства от 19.11.74 № 248, Постановление Правительства РФ от 14 апреля

2007 г. № 233 «О порядке установления и использования полос отвода федеральных автомобильных дорог», Федеральный закон от 8 ноября 2007 г. N 257-ФЗ «Об автомобильных дорогах и о дорожной деятельности в Российской Федерации и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации», Постановление Правительства РФ от 29 октября 2009 г. N 860 «О требованиях к обеспеченности автомобильных дорог общего пользования объектами дорожного сервиса, размещаемыми в границах полос отвода», а также Европейским соглашением о международных автомагистралях (СМА), заключенным в г. Женеве 15.11.1975 г. [5,6,7].

Законные основания применения и использования полос отвода, автомобильных дорог местного значения закрепляется органами местного самоуправления (ОМСУ). При всём этом, необходимо учитывать нормативы аналогичных актов Российской Федерации и субъектов Российской Федерации по дорогам федерального, регионального и межмуниципального значения соответственно. Например, Постановление Правительства РФ от 14 апреля 2007 г. № 233 «О порядке установления и использования полос отвода федеральных автомобильных дорог». При проектировании полос отвода автодорог местного значения в соответствии со ст. 56 ЗК РФ разрешается применение ограничений прав на землю в том числе и виды разрешенной деятельности, и порядок ее осуществления. Ч. 1 ст. 56 ЗК РФ регламентирует строительство, ремонт или содержание автомобильных дорог (части автомобильной дороги) допускается устанавливать условия начала и завершения застройки или использования земельного участка в течение установленных сроков по определенному в установленном порядке проекту.

Продолжая нашу тему, не стоит забывать и один важный аспект 717 Постановление не решает некоторые вопросы, которые, так или иначе, остаются. Не затронута важная проблема, такая как вопрос о компенсации собственникам земельных участков при изъятии земель и построек на земельных участках, резервированных для государственных и муниципальных нужд [5]. Этот вопрос оговаривается в Федеральном законе от 10.05.2007 года № 69-ФЗ «О внесении

изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации в части установления порядка резервирования земель для государственных или муниципальных нужд». Изменения в данном законе, запрещают переоформление участков рядом с возможными трассами. А самое интересное – уменьшает размер возмещения при изъятии всех построек на зарезервированных участках. Если же постройки возвели после открытия режима резервирования, то они, согласно п. 8 ст. 31 Земельного кодекса РФ (в редакции Федерального закона №69-ФЗ) могут быть изъяты у собственников без компенсации. Именно поэтому после того, как владелец получил сообщение о резервировании указанного земельного участка, у собственника возникает вопрос о продолжении использования данного участка. Например: Постановление 13-ого Арбитражного апелляционного суда от 19.06.2007 г. по делу N А56-28635/2006 указывает нам на то, что является незаконным распоряжение государственного органа о запрете строительства на земельном участке, планируемом под изъятие. Вышеуказанное дело знаменательно еще и тем, что в этой ситуации «спорная» полоса отвода еще только резервировалась, и государственный орган поторопился с применением этой нормы. По итогам рассмотрения дела в апелляционной инстанции распоряжение государственного органа было отменено.

Именно поэтому, исходя из вышеизложенного, резервирование выдает возможность государственным структурам различных уровней административным актом зарезервировать практически любой земельный участок на какие-либо государственные или муниципальные нужды. Тем самым, резервирование исключает возможность выкупа земли, что прямо нам указывает на то, что появился еще один способ изъятия земли у собственников. Таким образом, дальнейшее развитие законодательства не решает основных проблем механизма отвода земельных участков под автомобильные дороги.

Список литературы

1. «О государственной программе развития сельского хозяйства и регулирования рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия на

2013-2020 годы» (с изменениями на 13 декабря 2017 года). Постановление Правительства РФ от 14 июля 2012 г.

2. Федеральный закон от 29.12.2006 N 264-ФЗ (ред. от 28.12.2017) «О развитии сельского хозяйства».

3. Федеральный закон от 25.07.2011 N 260-ФЗ (ред. от 23.06.2016) «О государственной поддержке в сфере сельскохозяйственного страхования и о внесении изменений в Федеральный закон «О развитии сельского хозяйства».

4. Постановления Правительства РФ от 02.09.2009 № 717 «О нормах отвода земель для размещения автомобильных дорог и (или) объектов дорожного сервиса».

5. Федеральный закон от 25.10.2001 N 136-ФЗ «Земельный кодекс Российской Федерации».

References

1. «About the state program for the development of agriculture and regulation of markets for agricultural products, raw materials and food for 2013-2020» (as amended on December 13, 2017). Government Decree of Russian Federation for 14 July 2012.

2. Federal law 29.12.2006 N 264-ФЗ «About development of agriculture».

3. Federal law 25.07.2011 N 260-ФЗ «On the state support in sphere of agricultural insurance and on introducing amendments to the Federal law About agriculture development».

4. Government decree of Russian Federation от 02.09.2009 № 717 «On the norms of allotment of land for the placement of roads and (or) road service facilities»

5. Federal law 25.10.2001 N 136-ФЗ «The land code of the Russian Federation».

Еремин Андрей Владимирович – к.т.н., декан дорожно-транспортного факультета ВГТУ
Кукин Леонид Александрович – студент факультета магистратуры ВГТУ, группа М202
Кукина Ольга Борисовна – к.т.н., доцент кафедры химии и химической технологии материалов ВГТУ

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

№ 1 (16), 2018

Научный журнал

В авторской редакции

*Подписано в печать 29.12.2017. Формат 60х84 1/8. Уч.-изд. л. 7,1. Усл. печ. л. 15,8.
Бумага писчая. Тираж 500 экз. Заказ № 383.*

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

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