



ISSN 2587-9006

Воронежский государственный
технический университет

Химия, физика и механика
материалов

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выпуск № 4(23), 2019

ISSN 2587-9006

*ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»*

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
- ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД
- ДОРОЖНОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО. ЭКОЛОГИЯ
- МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
И ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА
- МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
- ПЕРСОНАЛИИ

Выпуск № 4 (23), 2019

ISSN 2587-9006

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит 4 раза в год

Учредитель и издатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»
Адрес учредителя и издателя: 394026 Воронеж, Московский проспект, 14

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

Редакционная коллегия:

Д-р техн. наук, проф. Д.Е. Барабаш (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р техн. наук, проф. В.В. Белов (г. Тверь, ТвГТУ); д-р техн. наук, проф. М.С. Гаркави (г. Магнитогорск, МГТУ им. Г.И. Носова); д-р техн. наук, проф. С.С. Глазков (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р техн. наук, проф. В.Я. Манохин (г. Воронеж, ВГТУ), д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. 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

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2019

16+

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Цыплаков А.Н., Черноусенко Г.И., Семёнова А.Т., Кукина О.Б., Гайдина Н.М., Парусимов И.В.

Перспективы применения гипсокомполита в монолитном малоэтажном строительстве.. 4

Перова Н.С., Леденев А.А., Перцев В.Т., Барабаш Д.Е.

Термостойкость бетонов, модифицированных нанокремнекислотными добавками..... 22

Белькова Н.А., Литвинова А.С., Супрунчик Г.Г.

Исследование влияния вида цемента на эффективность действия добавок-пластификаторов..... 33

Шуваев Д.И., Черепахина Р.Г., Труфанов С.А., Глазков С.С.

Оценка качества известнякового щебня Кривоборского месторождения для возможности использования в производстве сухих строительных смесей..... 46

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Юрьев В.А., Жиликов Д.Г., Стрыгин А.И., Клейменова О.С.

Влияние термомеханической обработки на структуру и вибрационные свойства сплава 21НМКТ..... 61

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Преображенский М.А., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Черепахина Р.Г.

Влияние состава и длины волны излучения на оптические свойства бинарной системы «Вода–ацетонитрил»..... 71

Шабловский Я.О.

Магнитное управление химическими свойствами ферромагнитных материалов..... 93

ДОРОЖНОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО. ЭКОЛОГИЯ

Головина В.С.

Применение метода флуктуирующей асимметрии в оценке состояния придорожных насаждений на примере древесного вида растительности березы повислой (*betula pendula roth.*)..... 110

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА

Отченашенко А.И., Корнеева В.В., Букиа М.С.

Обзор нейрокомпьютерного интерфейса, который считывает сигналы мозга напрямую.. 120

МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Tran Thi Hoang Quyen, Phan Vinh Thinh

SEM, XRD, FTIR AND TGA-DSC study of hydroxyapatite from bovine bone 141

ПЕРСОНАЛИИ

Рудаков О.Б., Славинская Г.В., Калач А.В., Кукина О.Б.

К 80-летию Селеменева Владимира Федоровича..... 151

УДК 691.328.44

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГИПСОКОМПОЗИТА
В МОНОЛИТНОМ МАЛОЭТАЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ**

А.Н. Цыплаков, Г.И. Черноусенко, А.Т. Семёнова, О.Б. Кукина,
Н.М. Гайдина, И.В. Парусимов*

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

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

В работе представлен опыт изучения состава гипсовых смесей и разрабатываются предложения по использованию в строительстве нового материала – фиброгипсокомпозиата. Изучена возможность использования гипса для получения фиброгипсокомпозиатных изделий и конструкций, что повысит энергоэффективность и экологичность при строительстве различных объектов. Был рассмотрен предшествующий опыт изготовления различной продукции из материалов на основе гипса с использованием возможных добавок, но все они уступают фиброгипсобетонным по набору технологических и эксплуатационных параметров. Установлено, что применение фиброгипсобетона в строительстве имеет следующие преимущества: быстрый процесс схватывания и набора прочности, высокая трещиностойкость изделий и конструкций, экологичность гипсобетонных материалов, огнестойкость, экономичность, энергоэффективность. Новые свойства удалось получить за счет использования высокоскоростных (до 1000 об/мин) смесителей турбулентного типа под избыточным давлением (баротехнология), а также специальных химических добавок – модификаторов на основе поверхностно-активных веществ комплексного действия. Снижение использования в строительстве цементных вяжущих по предлагаемым технологиям минимизирует выбросы в атмосферу парниковых газов, что актуально для решения экологических проблем. В Воронежской области активно ведётся строительство жилых домов из фиброгипсобетона, что доказывает возможность и целесообразность использования проделанных опытно-экспериментальных работ и лабораторных исследований.

Ключевые слова: фиброгипс, прочность при сжатии, прочность при изгибе, конструкции из гипса, высокопрочные гипсовые материалы, фибра

THE PERSPECTIVE OF GYPSUM COMPOSITE APPLICATION IN MONOLITHIC LOW-RISE CONSTRUCTION

***A.N. Tsyplakov, G.I. Chernousenko, A.T. Semenova*, O.B. Kukina,
N.M. Gaidina, I.V. Parusimov***

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

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

The paper presents the experience of studying the composition of gypsum mixtures and developed proposals for the use in the construction of a new material-fibrohypsocomposite. The possibility of using gypsum to produce fibrohypsocomposite products and structures, which will increase energy efficiency and environmental friendliness in the construction of various facilities, was studied. The previous experience of manufacturing various products from materials based on gypsum with the use of possible additives was considered, but all of them are inferior to fibrohypsobeton on a set of technological and operational parameters. The use of fibrolipomatosis in construction has the following advantages: quick process of setting and strength, high fracture toughness products and designs, environment friendly gypsum materials, fire resistance, cost effectiveness, energy efficiency... New properties were able to obtain through the use of high-speed (1,000 rpm) turbulent mixers of the type under excess pressure (Baro-technology), as well as special chemical additives – modifiers based on surfactant complex action. Reducing the use of cement binders in construction according to the proposed technologies minimizes emissions of greenhouse gases into the atmosphere, which is important for solving environmental problems. In the Voronezh region, the construction of residential houses made of fibrohypsobeton is actively carried out, which proves the possibility and feasibility of using the experimental work done and laboratory studies.

Keywords: fibrosis, compressive strength, Flexural strength, designs from gypsum, high strength gypsum materials, fiber

Введение. В настоящее время всё более актуальным становится вопрос об использовании в общестроительных и отделочных работах экологически чистых и энергоэффективных материалов [1-5].

Гипс – это хрупкий материал, но при использовании добавок он приобретает улучшенные свойства. В ряде работ был описан опыт изготовления из материалов на основе гипса с добавлением около 20 % целлюлозных волокон панелей для обшивки и крепления деревянных каркасных стеновых элементов [6], стеновых панелей из армированного стекловолокном гипса [7], добавления в гипсовую штукатурку натуральных волокон льна и конопли [8]. Это позволило улучшить механические свойства изделий из гипса, но не обеспечило набора других эксплуатационных параметров.

Перспективным направлением является применение фиброгипсобетона, который на 48 % состоит из гипса, 28 % объема занимает воздух, 23 % вода, 1 % смеси составляют добавки и фибра. Исследования показывают, что материалы из фиброгипсобетона обладают высокими показателями по прочности (свыше 80 МПа) и на изгиб (около 10 МПа). Это стало возможным благодаря использованию полипропиленовой и полиамидной фибры с различной длиной и толщиной нити, а также добавок, которые формируют кристаллогидратную матрицу в сочетании процессов гидратации и полимеризации. В процессе перемешивания смесей образуются воздушные поры (сферические пузырьки $d < 1$ мм), которые позволяют сформировать преимущественно закрытую структуру пор, что обеспечивает высокий уровень морозостойкости материалов из фиброгипсобетона [9].

Наиболее распространённым является изготовление пазогребневых перегородочных панелей из фиброгипсобетона. Исследования, проводимые на протяжении последних десятилетий, убедительно показывают, что достоинством перегородок, исполненных из таких панелей, является их прочность, высокая звукоизоляция, огнестойкость. Благодаря пониженной массе перегородочных стен снижается нагрузка на перекрытия. Кроме того, при отделочных работах для выравнивания поверхности стен достаточно ограничится финишной шпат-

лёмкой. Применение современных гидрофобизирующих добавок позволяет производить стеновые панели с высокой влаго- и морозостойкостью. Это делает возможным возведение ограждающих стен зданий из фиброгипсопенобетона. При строительстве жилых зданий малой этажности в Воронежской области, были совмещены технологии монолитного строительства с возведения зданий из мелкоштучных строительных материалов (рис. 1, рис. 2, рис. 3) [10].

При строительстве использовались гипсовые пазо-гребневые блоки плотностью $D=1300$, панели из фиброгипсопенобетона плотностью $D=800$, а для возведения наружной части ограждающих стен облицовочный или рядовой кирпич. Внутреннее пространство между панелями и блоками заполнялось гипсопоробетоном плотностью $D=400-600$. В качестве связующих элементов между панелями и блоками, а также для укрепления сводов проёмов использовалась базальтовая и стеклопластиковая арматура диаметром 8 и 12 мм [11].



Рис. 1. Монтаж перегородочных панелей



Рис. 2. Совмещение технологии монолитного строительства с возведения зданий из мелкоштучных строительных материалов



Рис. 3. Совмещение технологии монолитного строительства с возведения зданий из мелкоштучных строительных материалов

Перекрытия жилых домов выполнялись монолитной гипсовой плитой по усиленному металлическими уголками деревянному каркасу (г. Нововоронеж), монолитной железобетонной плитой (с. Бабяково). На объекте в с. Новая

Усмань использовались плиты перекрытий с последующим выравниванием поверхностей ФГПБ путём сплошной заливки с целью повышения тепло- и гидро- и звукоизоляции (рис. 4).



Рис. 4. Заливка перекрытия фиброгипсопенобетоном

Применение материалов из фиброгипсопоробетона позволяет производить все строительные-монтажные и производственные работы непосредственно на объекте, что очень технологично и существенно снижает уровень затрат (рис. 5, рис. 6).

В связи с вышеизложенным, достаточно актуальным является использование фиброгипса для строительства объектов как промышленного, так и гражданского назначения [12, 13].



Рис. 5. Возведение коттеджа из фиброгипсопенобетона



Рис. 6. Пример жилого дома, построенного использованием фиброгипсопенобетона

Экспериментальная часть

В работе использовали материалы из фиброгипса. Экспериментальная часть заключается в исследовании прочности изделий из фиброгипса при сжатии и изгибе, термостойкость, водопоглощаемость.

Состав материалов принят в соответствии с нормативными документами для класса по прочности на сжатие. Определялась прочность фиброгипсобетонных изделий при сжатии и изгибе. Образцы для испытания изготавливались согласно требованиям ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Испытания образцов на прочность на сжатии и на растяжение при изгибе проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» (рис. 7, 8).

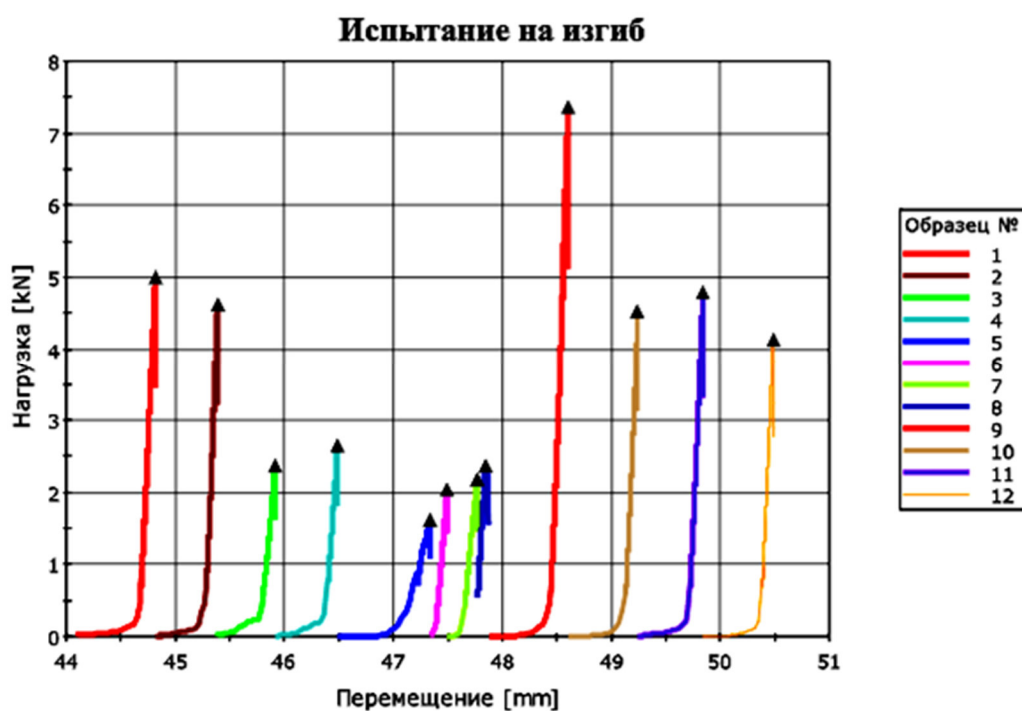


Рис. 7. Испытание на изгиб. Зависимость перемещения от нагрузки

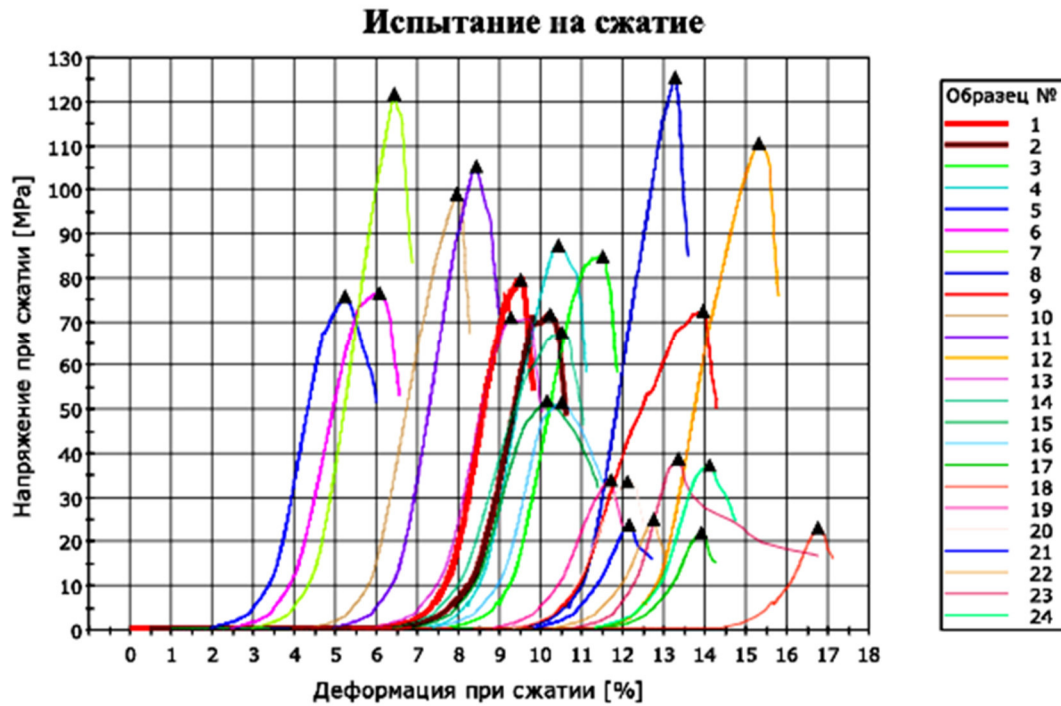


Рис. 8. Испытание на сжатие. Зависимость деформации от напряжения

Согласно СП 50.13330.2012 приведенное сопротивление теплопередаче наружных ограждений R_0^r , $\text{м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$, должно приниматься не ниже нормируемых значений R_{req} , в зависимости от градусо-суток отопительного периода. Для $D_d = 4275 \text{°C} \cdot \text{сут}$ нормируемое сопротивление теплопередаче равно для стен $R_w^{req} = 2,90 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$;

Термическое сопротивление R_k , $\text{м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$, однородного слоя многослойной ограждающей конструкции, а также однослойной ограждающей конструкции следует определять по формуле

$$R = \frac{\delta}{\lambda}, \quad (1)$$

где δ – толщина слоя, м; λ – расчетный коэффициент теплопроводности материала слоя, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{°C})$, принимаемый согласно приложению Т (справочное) СП 50.13330.2012 «Актуализированная редакция СНиП 23-02-2003».

Термическое сопротивление ограждающей конструкции R_k , $\text{м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$, с последовательно расположенными однородными слоями следует определять как сумму термических сопротивлений отдельных слоев.

$$R_0 = R_{si} + R_k + R_{se}, \quad (2)$$

где $R_{si} = \frac{1}{\alpha_{int}}$, α_{int} – коэффициент теплоотдачи внутренней поверхности ограждающих конструкций, Вт/(м²×°С), принимаемый по таблице 7 СНиП 23-02; $R_{se} = \frac{1}{\alpha_{ext}}$, α_{ext} – коэффициент теплоотдачи наружной поверхности ограждающей конструкции для условий холодного периода, Вт/(м²×°С), принимаемый по таблице 8 СП 50.13330.2012 «Актуализированная редакция СНиП 23-02-2003».

Конструкции стены:

1. Кирпич керамический пустотный, плотностью 1400 кг/м³, $\delta=120$ мм, $\lambda=0,47$ Вт/(м°С);

2. Гипсофибробетон, плотностью 600 кг/м³, $\delta=200$ мм, $\lambda=0,10$ Вт/(м°С);

3. Пазогребневые плиты, $\delta=250$ мм, $\lambda=0,276$ Вт/(м°С);

$$R_0 = 1/8,7 + 0,12/0,47 + 0,20/0,10 + 0,25/0,276 + 1/23 = 3,32 \text{ м}^2 \times \text{°С}/\text{Вт}$$

Полученное сопротивление теплопередаче стены соответствует требованиям СП 50.13330.2012, толщина слоя гипсофибробетона 200 мм. Провели испытания на термическую стойкость в течение 8-ми и 3-х часов (табл. 1 и табл. 2).

Таблица 1

Результаты испытаний гипсовых образцов на термическую стойкость

Номер образца	Плотность, кг/м ³	Среднее значение плотности, кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа		Предел прочности при сжатии, МПа	
			до термообработки	после термообработки	до термообработки	после термообработки
К - 530	1897,9	1896,4	5,16	0,23	53,16	9,56
К -525	1895,0					
К2 -530	1927,0	1923,6	5,74	0,12	51,40	10,54
К2 -530	1920,3					
К4 -530	1929,2	1938,8	4,34	0,35	63,10	10,80
К4 -535	1948,5					
101 -530	1849,5	1859,8	9,61	-	42,82	-
101 -535	1870,1					
101-1 -535	1855,3	1848,0	7,62	0,12	36,10	11,76
101-1 -530	1840,6					

Образцы высушивались до постоянной массы при температуре 60°C и обжигались при температуре 1200°C в течение 8 часов.

Таблица 2

Результаты испытаний гипсовых образцов на термическую стойкость

Номер образца	Плотность, кг/м ³	Среднее значение плотности, кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа		Предел прочности при сжатии, МПа	
			до термообработки	после термообработки	до термообработки	после термообработки
К1 - 505	1735,9	1734,6	1,17	0,12	18,33	4,52
К1 - 510	1733,3					
К4 - 520	1886,3	1895,1	4,57	0,47	38,32	5,28
К4 - 525	1903,9					
102 - 5150	1791,7	1796,0	7,50	0,35	44,96	5,70
102 - 520	1800,2					
102-1 - 520	1810,1	1804,8	11,02	1,05	37,14	2,22
102-1 - 515	1799,6					

Образцы высушивались до постоянной массы при температуре 60°C и обжигались при температуре 1200°C в течение 3 часов. Провели испытания на водопоглощение (табл. 3).

Таблица 3

Результаты испытаний гипсовых образцов на водопоглощение

Номер образца	Плотность, кг/м ³	Среднее значение плотности, кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа		Предел прочности при сжатии, МПа		Водопоглощение	Коэффициент размягчения, К _р
			высушенных образцов	образцов после водопоглощения	высушенных образцов	образцов после водопоглощения		
71 - 480	1611,1	1619,9	5,86	3,40	34,58	16,10	0,14	0,46
71 - 485	1628,7							
72 - 500	1761,4	1755,6	4,45	2,23	47,44	23,24	0,10	0,50
72 - 500	1749,7							

Образцы высушивались до постоянной массы при температуре 60 °С.

Результаты и их анализ

Уверенность к авторам новых решений с использованием гипса пришла после подтверждения параметров по прочности (кубиковой, по модулю упругости) в десятки раз превосходящих известные аналоги, а также полученные высокие показатели по влагостойкости и морозостойкости (табл. 4). Это все дополняется несомненной экологичностью материала и привлекательной экономической эффективностью [4].

Таблица 4

Результаты образцов испытываемых на прочность

	Метка образца	Толщина образца [mm]	Ширина образца [mm]	Площадь [mm ²]	Максимальная нагрузка [kN]	Временное сопротивление при сжатии [MPa]
1	1Н-Х 22.08	62,50	40,00	2500,00	291,04	116,42
2	1-2Н-Х от 22.08	62,50	40,00	2500,00	260,15	104,06
3	2Н-Х 25.08	62,50	40,00	2500,00	151,83	60,73
4	2-2Н-Х 25.08	62,50	40,00	2500,00	154,24	61,70
5	3Н-Х1 22.08	62,50	40,00	2500,00	254,58	101,83
6	3-2Н-Х1 22.08	62,50	40,00	2500,00	227,28	90,91
7	4Н-Х2 23.08	62,50	40,00	2500,00	86,81	34,72
8	4-2Н-Х2 23.08	62,50	40,00	2500,00	70,49	28,20
9	5-1	62,50	40,00	2500,00	146,69	58,68
10	5-2	62,50	40,00	2500,00	149,45	59,78
среднее		62,50	40,00	2500,00	179,26	71,70
Коэффициент вариации		0,00000	0,00000	0,00000	41,88079	41,88079

Достоинства гипса – это быстротвердеющее и безусадочное вяжущее. В отличие от цемента, который представляет собой многокомпонентное вяжущее, состоящее из набора оксидов разных химических элементов в клинкере, гипс имеет преимущественно монокомпонентный состав. У этих вяжущих различны молекулярные матрицы в процессе формирования структуры кристаллогидратов, что и обуславливает их различия по эксплуатационным параметрам (долговечность, прочность, влагостойкость и др.).

Для гипсового вяжущего оказалось возможным усилить достоинства и минимизировать недостатки, во-первых, за счет доверия объективным законам самоорганизации в природе, во-вторых, накопленному наукой набору знаний о процессах гидратации. На основе этих составляющих в ходе натурных экспериментов специалисты учились управлять структурой монокомпонентного вяжущего в процессе гидратации. Эффекты проявлялись при замене химдобавок, при использовании различной фибры, при вариациях количества воды затворения и др.

Так создавался гипсокомпозит как новый перспективный строительный материал. В составе этого композита используется гипсо-цементно-пуццолановое вяжущие [9].

Отличительными особенностями его от традиционных гипсовых материалов являются:

во-первых, преобладание в объеме закрытой структуры воздушных пор и минимальное наличие капиллярных каналов в массиве материала даже для самых легких по плотности рецептур;

во-вторых, создание стабильной кристаллической структуры в широком диапазоне расстояний между молекулами кристаллогидратов за счет различного удельного объема воды и воздушных пор в приготавливаемой смеси, а в итоге и в гипсовом камне.

В случае использования фибры с различным соотношением длины и толщины нитей в процессе гидратации смесей вокруг каждой нити формируются слой за слоем кристаллогидраты трубчатой структуры, подобные углеродным

нанотрубкам, которые обеспечивают дополнительные связи в массиве искусственного камня и дают заметный рост прочностных параметров на сжатие и на изгиб.

Использование в качестве наполнителя-модификатора микрокремнезема дает в итоге оптимальное сочетание молекулярных матриц кремния и серы за счет устойчивых ковалентных связей. Именно это позволило получить на гипсовом вяжущем материал высокой плотности (около 2000 кг/м³) с высокими показателями по прочности на сжатие (свыше 80 МПа) и на изгиб (свыше 10 МПа) (табл. 4).

Следует еще отметить роль воздушных пор (пузырьков) для обеспечения высокого уровня морозостойкости конструкций и материалов из гипса даже в увлажненном состоянии. Воздушная пора оказывается не только естественным демпфером при увеличении объема примерно на 9% при замерзании воды, но и оказывается «гасителем» при появлении и распространении микротрещин из-за явлений влажностной усадки и контракции в массиве элементов зданий и сооружений.

Особая функция воздушных пор в процессах гидратации состоит в том, что на пентагональных и гексагональных гранях этого водно-воздушного «фуррелена» (квазисферы) как на структурирующей подложки идёт формирование кристаллогидратной матрицы, как химико-физической или имитации структуры квазикристаллического вакуума (эфира).

Это лишь некоторые примеры наших материаловедческих и технологических пояснений.

Заключение. Таким образом, заявляются широкие возможности применения фиброгипсокомпозиата в строительстве. Важно помнить, что фиброгипсокомпозиат является экологически чистым и энергоэффективным материалом с рядом важнейших технологических и эксплуатационных характеристик.

Список литературы

1. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Золотухин М.Л., Шуваев Д.И. Безотходная технология переработки фосфогипса при добыче редкоземельных металлов // Научная опора Воронежской области. Сборник трудов победителей конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов ВГТУ по приоритетным направлениям развития науки и технологий. Воронеж, 2019. С. 50-51.
2. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Mishchenko V.Ya., Larionov S. Waste-free phosphogypsum processing technology when extracting rare-earth metals // Advances in Intelligent Systems and Computing. 2019. Т. 983. С. 339-351. (WoS).
3. Кукина О.Б. Техногенные карбонаткальциевые отходы и технология их использования в строительных материалах с учетом структурообразующей роли // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Воронеж, 2002.
4. Кукина О.Б., Абраменко А.А., Волков В.В. Оптимизация составов безобжигового известково-песчаного фосфогипсового материала. Научный журнал строительства и архитектуры. 2018. № 3 (51). С. 48-55.
5. Zolotukhin, S., Kukina, O., Abramenko, A. Partitions for high-rise construction using phosphogypsum . 2018. E3S Web of Conferences.
6. Rahman, T., Lutz, W., Finn, R.; Schmauder, S.; Aicher, S. Simulation of the mechanical behavior and damage in components made of strain softening cellulose fiber reinforced gypsum // Computational materials science Том: 39 Выпуск: 1 С. 65-74.
7. Janardhana, M., Prasad, A.M., Menon, D. Behaviour of glass fibre reinforced gypsum wall panel under cyclic lateral loading // Innovations in structural engineering and construction, vols 1 and 2.
8. Dalmay, P., Smith, A., Chotard, T., Sahay-Turner, P., Gloaguen, V., Krausz, P. Properties of cellulosic fibre reinforced plaster: influence of hemp or flax fibres on the properties of set gypsum // Journal of materials science Том: 45 Выпуск: 3 С. 793-803.

9. Пустовгар А.П., Гагулаев А.В. Теплофизические характеристики ограждающих конструкции из модифицированного гипсопоробетона // Строительные материалы. 2008. № 7. С. 34-35.

10. Цыплаков А.Н., Черноусенко Г.И., Перцев В.Т. Особенности применения гипсопенобетонных материалов в коттеджном строительстве. Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. М.: 2011. № 7 С. 26-27.

11. Цыплаков А.Н., Черноусенко Г.И. Гипсокомпозит – перспективный строительный материал // Сухие строительные смеси №6, 2019. С. 12-16.

12. Цыплаков А.Н., Дурукин В.Н., Шокин О.В., Черноусенко Г.И., Применение фиброгипсопенобетона и композитной арматуры в монолитном коттеджном строительстве. Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. М.: 2019. № 9-10. С. 12-14.

13. Цыплаков А.Н., Черноусенко Г.И., Гуров С.В. Особенности применения гипсопенобетонных материалов в коттеджном строительстве. Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии. 2011. № 3-4. С. 50-52.

References

1. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Zolotukhin M.L., Shuvaev D.I. Waste-free technology of phosphogypsum processing in rare-earth metals mining // Scientific support of the Voronezh region. Collection of works of the winners of the competition of research works of students and postgraduates of VSTU in priority areas of science and technology. Voronezh, 2019. P. 50-51.

2. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Mishchenko V.Ya., Larionov S. Waste-free phosphogypsum processing technology when extracting rare-earth metals // Advances in Intelligent Systems and Computing. 2019. T. 983. P. 339-351. (WoS).

3. Kukina O.B. Technogenic calcium carbonate wastes and technology of their use in building materials taking into account the structure-forming role // thesis for the degree of candidate of technical Sciences / Voronezh, 2002.

4. Kukina O.B., Abramenko A.A., Volkov V.V. Optimization of compositions of calcareous-sand phosphogypsum material. Scientific journal of construction and architecture. 2018. No. 3 (51). P. 48-55.

5. Zolotukhin, S., Kukina, O., Abramenko, A. Partitions for high-rise construction using phosphogypsum . 2018. E3S Web of Conferences.

6. Rahman, T., Lutz, W., Finn, R.; Schmauder, S.; Aicher, S. Simulation of the mechanical behavior and damage in components made of strain softening cellulose fiber reinforced gypsum // materials COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE Vol: 39 Issue: 1 Pp.: 65-74.

7. Janardhana, M.; Prasad, A.M.; Menon, D. Behavior of glass fibre reinforced gypsum wall panel under cyclic lateral loading // Inovations in structural engineering and construction, Vols 1 and 2.

8. Dalmay, P., Smith, A., Chotard, T., Sahay-Turner, P.; Gloaguen, V., Krausz, P. Properties of cellulosic fibre reinforced plaster: influence of hemp or flux fibres on the properties of set gypsum // Journal of materials science Vol: 45 Issue: 3 P. 793-803.

9. Pustovgar A.P., Gagulaev A.V. Thermophysical characteristics of enclosing structures made of modified gypsum concrete // Building materials. 2008. No 7. P. 34-35.

10. Tsyplakov A.N., Chernousenko G.I., Pertsev V.T. application Features gipolipidemicheskikh materials in the construction of the cottage. Building materials, equipment, technologies of the XXI century. Moscow, No 7, 2011. P. 26-27.

11. Tsyplakov A.N., Chernousenko G.I. Gipsokompozit-perspective building material // Dry building Mixes. No 6, 2019. P. 12-16.

12. Tsyplakov A.N., Duracin V.N., Shokin O.V. Chernousenko G.I., Application of fibropapilloma and composite reinforcement in concrete cottage construction.

Building materials, equipment, technologies of the XXI century. М., № 9-10, 2019, P. 12-14.

13. Tsyplakov A.N., Chernousenko G.I., Gurov S.V., Features of application of gypsum-concrete materials in cottage construction, Scientific Bulletin of the Voronezh state University of architecture and construction. Series: Physico-chemical problems of construction materials science and high technologies. 2011. No. 3-4. P. 50-52.

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

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

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

Кукина Ольга Борисовна – доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Гайдина Нина Михайловна – магистр 1-го года обучения, гр. мТМС191, Воронежского государственного технического университета

Парусимов Иван Васильевич – магистр 1-го года обучения, гр. мТМС191, Воронежского государственного технического университета

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ БЕТОНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОУГЛЕРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ

Н.С. Перова¹, А.А. Леденев^{1}, В.Т. Перцев², Д.Е. Барабаш¹*

¹*Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
Российская Федерация, 394064, г. Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54а*

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

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

В статье представлены результаты исследований, позволивших установить, эффективность применения комплексной добавки, включающей углеродные нанотрубки и суперпластификатор. Показано, что применение углеродных нанотрубок способствует значительному повышению термостойкости тяжелого бетона. Перспективной областью применения бетонов, модифицированных углеродными нанотрубками, являются строительные конструкции зданий и сооружений промышленного, гражданского и военного назначения, которые подвергаются высокотемпературным огневым воздействиям, а также объекты с повышенной взрывопожарной и пожарной опасностью.

Ключевые слова: тяжелый бетон, термостойкость, наноструктурирующие добавки, углеродные нанотрубки

THERMAL STABILITY OF THE CONCRETE MODIFIED BY NANOCARBONS ADDITIVES

N.S. Perova¹, A.A. Ledenev^{1}, V.T. Pertsev², D.E. Barabash*

¹«*Military Educational and Scientific Centre of the Air Force
N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy*» (Voronezh),
Russian Federation, 394064, Voronezh, ul. St. Bol'shevnikov, 54a

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

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

In article results of the researches, allowed to establish efficiency of application of the complex additive including carbon nanotubes and superplasticizer are presented. It is shown, that application carbon nanotubes promotes substantial increase of thermal stability of heavy concrete. A perspective scope of the concrete modified carbon nanotubes, building constructions of buildings and constructions industrial, civil and military-oriented which are exposed to high-temperature fire influences, and also objects with raised explosion fire and fire danger are.

Keywords: heavy concrete, thermal stability, nanostructuring additives, carbon nanotubes

Введение. Применение бетонов, обладающих специальными свойствами, позволяет обеспечить повышенную устойчивость к высокотемпературным воздействиям железобетонных конструкций зданий, сооружений гражданского и промышленного назначения, а также объектов инфраструктуры военного назначения. Среди зданий и сооружений военного назначения следует выделить объекты, которые могут подвергаться высокотемпературным огневым воздействиям – стартофинишные участки аэродромных покрытий, арочные защитные укрытия для самолетов, здания и сооружения с повышенной взрывопожарной опасностью и др. [1, 2]. Для строительных конструкций таких зданий и сооружений предъявляются повышенные требования к их термо- и огнестойкости.

Как известно, на поведение бетонов при высокотемпературном воздействии, в том числе при пожаре, оказывают влияние внешние факторы – температура и время воздействия, агрессивность среды, природно-климатические и

силовые условия, а также внутренние факторы – состав, структура, свойства и технология изготовления [3]. Эффективным способом регулирования структурных характеристик, управления свойствами бетонов является применение химических, минеральных, органоминеральных добавок и наноструктурирующих компонентов [4-14]. Наноструктурирующие компоненты – углеродные нанотрубки, нановолокна и другие наноразмерные частицы позволяют модифицировать контактную зону между заполнителем и цементным камнем, повышать плотность за счет изменения характера порового пространства и получать бетоны с улучшенными физико-механическими свойствами [13].

Одним из свойств, характеризующих поведение бетонов при воздействии высоких температур, является термостойкость, определяющая способность материала выдерживать резкие смены температур. В данной статье представлены результаты изучения влияния комплексной добавки, включающей углеродные нанотрубки, на термостойкость бетонов.

Методика проведения испытаний, сырьевые материалы

В исследованиях термостойкость определялась на ранее разработанных составах бетона: цемент – 500 кг/м³; песок – 740 кг/м³; щебень фракции 5–10 мм – 1000 кг/м³; подвижность бетонных смесей была одинаковой и характеризовалась осадкой конуса 10 – 15 см при различных В/Ц-отношениях.

В качестве наноструктурирующих добавок применялись углеродные нанотрубки серии «Таунит», полученные при пиролитическом разложении углеродсодержащего газа с катализатором Ni-MgO, длиной порядка 2000 нм, наружным диаметром 20 – 70 нм, внутренним диаметром 5 – 10 нм. Применение нанотрубок обусловлено тем, что они обладают термостабильностью не менее 700 °С [15].

Нанотрубки вводили в бетонную смесь в количестве 0,1 % совместно с суперпластификатором С-3 в количестве 0,5 % от массы цемента [13]. Для

сравнительной оценки испытывали образцы бетона контрольного состава без добавок и с добавкой С-3 в количестве 0,5 % от массы цемента.

Термостойкость определяли по ГОСТ 20910-90 «Бетоны жаростойкие. Технические условия». Сущность метода заключалась в определении способности образцов бетона выдерживать резкие смены температур в водных теплосменах. Испытывали бетонные образцы размером 7×7×7 см, которые помещали в печь, предварительно разогретую до расчетной температуры 600 и 800 °С и выдерживали при данной температуре в течение 40 минут. По истечении 40 минут образцы вынимали из печи и погружают в ванну с водой комнатной температуры. Образцы охлаждали в воде в течение 5 минут, после чего вынимали и выдерживали при температуре (20 ± 5) °С в течении 10 минут, затем нагревание повторяли. Каждый нагрев и охлаждение в воде являлся теплосменной, после которой остывшие образцы осматривали, отмечали появление трещин, характер разрушения и определяли потерю массы. Число теплосмен, вызвавших разрушение образцов или потерю бетоном 20 % первоначальной массы, принимали за показатель термостойкости.

Результаты испытаний и их обсуждение

Установлено, что потеря массы более 20 % у образцов бетона без добавок при температурном воздействии 600 °С зафиксирована после 3 теплосмен, а у образцов бетона с добавкой С-3 – после 5 теплосмен. При применении комплексной добавки, включающей 0,1 % нанотрубок и 0,5 % С-3, число теплосмен равнялось 7 (табл. 1).

В свою очередь, при испытании на термостойкость при 800 °С образцы бетона без добавок выдержали 1 теплосмену, бетон с отдельно введенной добавкой С-3 выдержал 2 теплосмены, бетон с комплексной добавкой 0,1% нанотрубок и 0,5 % С-3 выдержал 3 теплосмены (табл. 2).

Таким образом, применение комплексной добавки 0,1% нанотрубок и 0,5 % С-3 позволяет повысить термостойкость бетона с 3 до 7 теплосмен при

температуре испытаний 600°C и с 1 до 3 теплосмен при температуре испытаний 800°C по сравнению с бетоном без добавок (рис. 1).

Таблица 1

Результаты определения потери массы образцов бетона после испытания на термостойкость при 600 °С

Состав бетона	Потери массы после теплосмен, %						
	1 тепло- смена	2 тепло- смена	3 тепло- смена	4 тепло- смена	5 тепло- смена	6 тепло- смена	7 тепло- смена
без добавок	2,7	6,4	80	-	-	-	-
с добавкой С-30,5 %	2,2	4,3	4,8	6,6	70	-	-
с комплексной добавкой 0,1% нанотрубок и 0,5 % С-3	1,6	2,1	2,3	2,8	3,8	18,7	60

Таблица 2

Результаты определения потери массы образцов бетона после испытаний на термостойкость при 800 °С

Состав бетона	Потери массы после теплосмен, %		
	1 теплосмена	2 теплосмена	3 теплосмена
без добавок	22	68,5	-
с добавкой С-30,5 %	5,2	25	-
с комплексной добавкой 0,1% нанотрубок и 0,5 % С-3	2,3	3,6	42

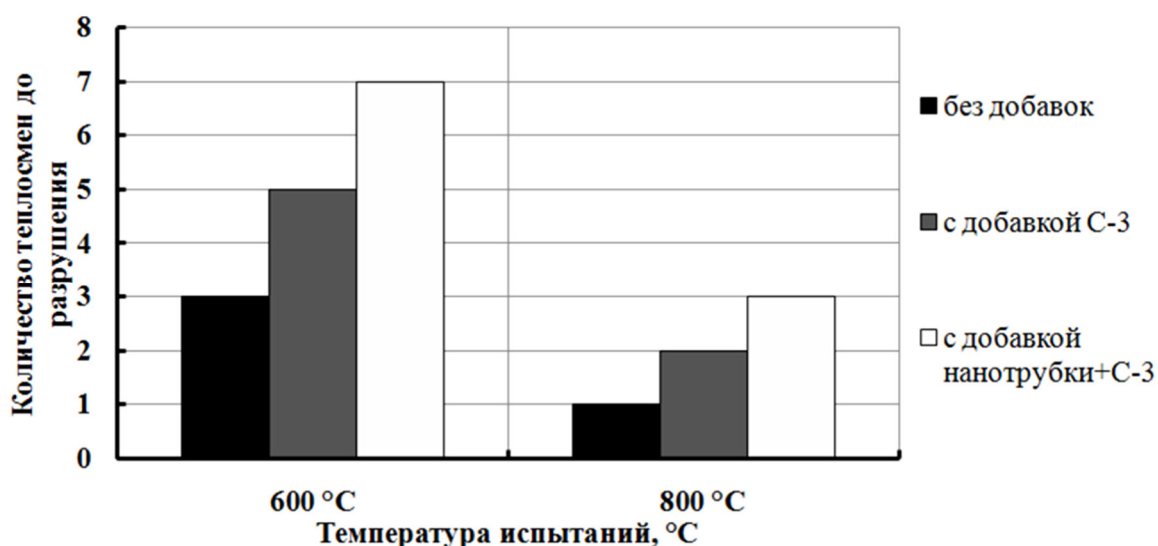


Рис. 1. Сравнительные данные по изменению термостойкости бетонов при различных температурах воздействия

Внешний вид образцов тяжелого бетона различных составов после температурного воздействия при 800 °C в течение 2 теплосмен показан на рисунках 2, 3. Были зафиксированы значительные повреждения образцов бетона без добавок и с отдельно введенной добавкой С-3, в то время как образцы бетона, модифицированного комплексной добавкой 0,1% нанотрубок и 0,5 % С-3, сохранили структуру и практически не разрушились (рис. 2).

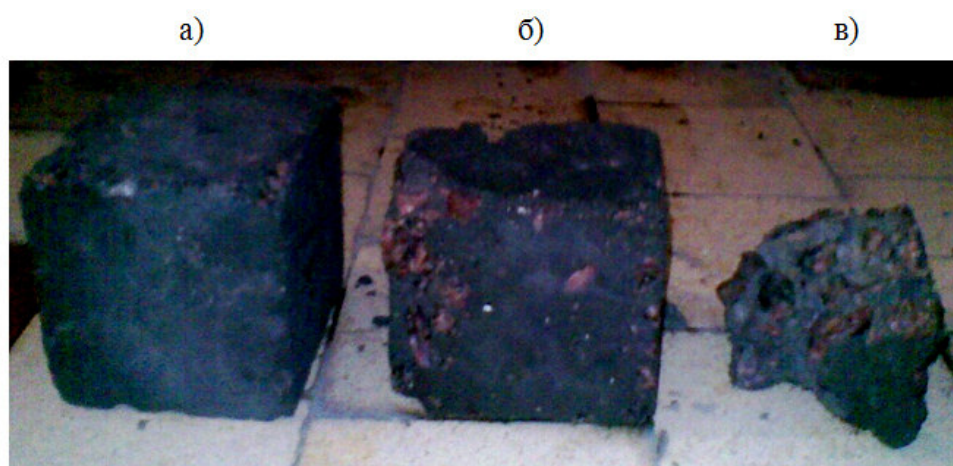


Рис. 2. Образцы тяжелого бетона различных составов после второй теплосмены испытаний при 800°С: а) с добавкой 0,1 % нанотрубок и 0,5 % С-3; б) с добавкой С-3; в) без добавок

Следует отметить, что образцы бетона с нанотрубками после испытаний при 800 °C имеют характерную особенность: отмечается наличие крупных пор и каверн, что может свидетельствовать об активном изменении свойств угле-

родсодержащих нанотрубок при высокотемпературном воздействии, в то же время структура бетона в целом сохраняется (рис. 3).



Рис. 3. Образец тяжелого бетона, модифицированного комплексной добавкой 0,1% нанотрубок и 0,5 % С-3, после второй теплосмены термообработки при 800 °С

Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что при твердении цементного камня без добавок образуется структура, состоящая из крупных кристаллов цементного камня с контактами срастания в отдельных точках (рис. 4, а). При применении комплексной добавки 0,1 % нанотрубок и 0,5 % С-3 формируется структура цементного камня, состоящая из более мелких кристаллов с контактами срастания по поверхности нанотрубок (рис. 4, б), при этом нанотрубка играет роль подложки для продуктов гидратации цемента [13].

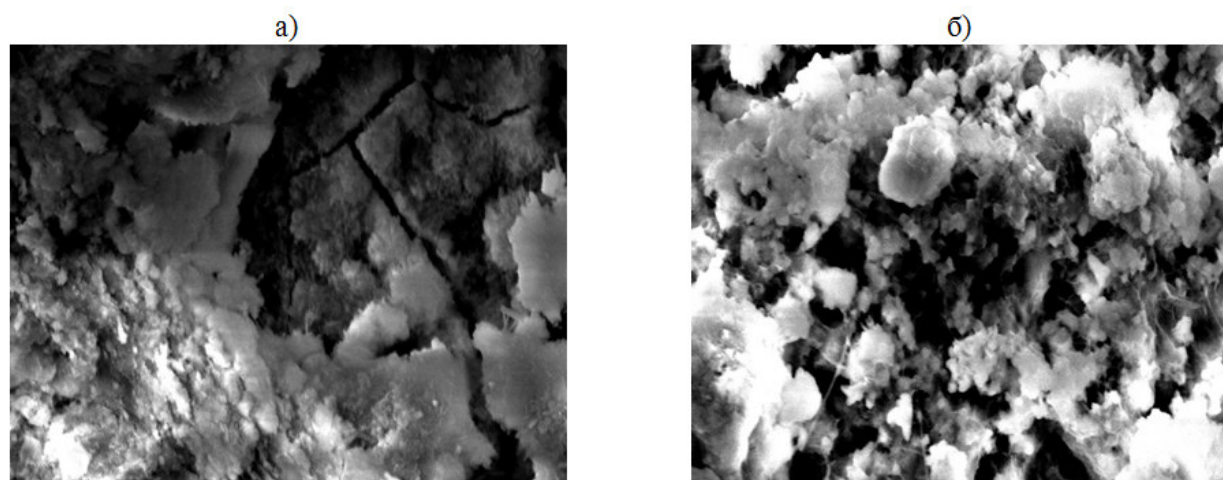


Рис. 4. Структура цементного камня при В/Ц = 0,25, увеличение $\times 5000$:
а) без добавок; б) с добавкой 0,1 % углеродных нанотрубок и 0,2 % С-3 от массы цемента

Таким образом, нанотрубки, являясь центром уплотнения в структуре цементного камня, способствуют снижению общей пористости, увеличению плотности и прочности, что приводит к росту термостойкости бетона. Повышение термостойкости бетона с комплексной добавкой также обусловлено высокой термостабильностью углеродных нанотрубок.

Заключение. В ходе испытаний установлено, что применение комплексной добавки, включающей углеродные нанотрубки и суперпластификатор С-3, позволяет значительно повысить термостойкость тяжелого бетона. Полученные результаты обусловлены влиянием добавки углеродных нанотрубок, имеющих высокую термостабильность, на увеличение прочности и плотности, а также уменьшение пористости цементного камня. Перспективной областью применения бетонов, модифицированных углеродными нанотрубками, являются строительные конструкции зданий и сооружений гражданского, промышленного и военного назначения, которые подвергаются высокотемпературным огневым воздействиям, а также здания и сооружения с повышенной взрывопожарной и пожарной опасностью.

Список литературы

1. Кульчицкий В.А., Макагонов В.А., Васильев Н.Б., Чеков А.Н., Романков Н.И. Аэродромные покрытия. Современный взгляд. М.: Физико-математическая литература, 2002. 528 с.
2. Левыкин В.И. Фортификация: прошлое и современность. М.: Воениздат, 1987. 159 с.
3. Здания, сооружения и их устойчивость при пожаре / В.Н. Демехин [и др.]. М.: Академия ГПС МЧС России, 2003. 656 с.
4. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: АСВ, 2006. 368 с.

5. Rao S., Venkateswara, Seshagiri Rao M.V., Ramaseshu D., Ratish Kumar P. Durability, department performance of selfcompacting concrete // Department of Civil Engineering, NIT Warangal, AP. Magazine concrete research. India. 2012. № 5. P. 1005-1013.
6. Bapat D. Performance of cement concrete with mineral admixtures // Advance in Cem. Res. 2001. 13. № 4. P. 139-155.
7. Королев Е.В., Баженов Ю.М., Береговой В.А. Модифицирование строительных материалов наномодифицирующими трубками и фуллеренами // Строительные материалы. 2006. №8. С. 2-4.
8. Лукутцова Н.П. Наномодифицирующие добавки в бетон // Строительные материалы. 2010. №9. С. 101-104.
9. Пухаренко Ю.В. Современное состояние и перспективы применения фуллероидных наноструктур в цементных бетонах // Популярное бетоноведение. 2007. № 2. С. 128-129.
10. Chuah S., Pan Z., Sanjaan J. G., Wang C. M., Duan W. H. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from grapheme oxide. Construction and Building materials. 2014. Vol. 73. P. 113-124.
11. Jyoti Bharj, Sarabjit Singh, Subhash Chander, Rabinder Singh. Role of dispersion of multiwalled carbon nanotubes on compressive strength of cement // International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering. 2014. Vol. 8. № 2. P. 340-343.
12. Hunashyall A., Banapurmath N., Jain A., Quadri S., Shettar A. Experimental investigation on the effect of multiwalled carbon nanotubes and nano-SiO₂ addition on mechanical properties of hardened cement paste // Advances in Materials. 2014. Vol. 3. Is. 5, P. 45-51.
13. Гончарова Н.С., Перцев В.Т., Власов В.В., Рудаков О.Б. Высококачественные бетоны на основе местных сырьевых материалов, модифицированные нанотрубками // Научный вестник ВГАСУ. 2012. № 2 (26). С. 46-54.

14. Перцев В.Т., Леденев А.А. Разработка эффективных комплексных органоминеральных добавок для регулирования реологических свойств бетонных смесей: монография. Воронежский ГАСУ. Воронеж. 2012. 136 с.

15. Углеродный наноматериал «Таунит» [Электронный ресурс]: [http://www.nanometer.ru/gallery_list.html?F\[category\]=33&filter=1](http://www.nanometer.ru/gallery_list.html?F[category]=33&filter=1).

Reference

1. Kul'chitskii V.A., Makagonov V.A., Vasil'ev N.B., Chekov A.N., Romankov N.I. Aerodromnye pokrytiia. Sovremennyi vzgliad [Air field coverings. A modern sight]. M.: Fiziko-matematicheskaiia literatura, 2002. 528 p.

2. Levykin V.I. Fortifikatsiia: proshloe i sovremennost' [Fortification: past and present]. M.: Voenizdat, 1987. 159 p.

3. Buildings, structures and their stability in case of fire / V.N. Demekhin [et al.]. M.: Academy of state fire service of Emercom of Russia, 2003. 656 p.

4. Bazhenov Yu.M., Demyanova V.S., Kalashnikov V.I. Modified high-quality concretes. Moscow: DIA, 2006. 368 p.

5. Rao S., Venkateswara, Seshagiri Rao M.V., Ramaseshu D., Ratish Kumar P. Durability, department performance of selfcompacting concrete // Department of Civil Engineering, NIT Warangal, AP. Magazine concrete research. India. 2012. No. 5. P. 1005-1013.

6. Bapat D. Performance of cement concrete with mineral admixtures // Advance in Cem. Res. 2001. 13. No 4. P. 139-155.

7. Korolev E.V., Bazhenov M., Beregovoy V.A. Modification of building materials by nanocarbon tubes and fullerenes. 2006. No 8. P. 2-4.

8. Lukutsova N.P. Nanomodified additives for concrete // Building materials. 2010. No 9. P. 101-104.

9. Pukharenko Yu.V. Current state and prospects of application of fulleroid nanostructures in cement concretes // Popular concrete science. 2007. No 2. P. 128-129.

10. Chuah S., Pan Z., Sanjaan J.G., Wang C.M., Duan W.H. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from grapheme oxide. Construction and Building materials. 2014. Vol. 73. P. 113-124.

11. Jyoti Bharj, Sarabjit Singh, Subhash Chander, Rabinder Singh. Role of dispersion of multiwalled carbon nanotubes on compressive strength of cement // International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering. 2014. Vol. 8. No 2. P. 340-343.

12. Hunashyall A., Banapurmath N., Jain A., Quadri S., Shettar A. Experimental investigation on the effect of multiwalled carbon nanotubes and nano-SiO₂ addition on mechanical properties of hardened cement paste // Advances in Materials. 2014. Vol. 3. Is. 5, P. 45-51.

13. Goncharova N.S., Pertsev V.T., Vlasov V.V., Rudakov O.B. High-Quality concretes based on local raw materials modified by nanotubes // Scientific Bulletin of Vgasu. 2012. No 2 (26). P. 46-54.

14. Pertsev V.T., Ledenev A.A. Development of effective complex organomineral additives for regulation of rheological properties of concrete mixtures: monograph. Voronezh Gasu. Voronezh. 2012. 136 p.

15. Carbon nanomaterial «Таунит» [Electronic resource]: [http://www.nanometer.ru/gallery_list.html?F\[category\]=33&filter=1](http://www.nanometer.ru/gallery_list.html?F[category]=33&filter=1).

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

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

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

Барабаш Дмитрий Евгеньевич – д-р техн. наук, профессор, начальник кафедры изыскания и проектирования аэродромов Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж)

УДК 691.542

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВИДА ЦЕМЕНТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВОК-ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Н.А. Белькова, А.С. Литвинова, Г.Г. Супрунчик*

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

**Адрес для переписки: Белькова Наталья Анатольевна, E-mail: verlnata@mail.ru*

Данная работа посвящена оценке эффективности действия добавок-пластификаторов на цементах различных производителей. Рассмотрены особенности влияния добавок-пластификаторов на процессы раннего структурообразования цементов с разным минералогическим составом. Изучена зависимость кинетики нарастания пластической прочности цементных систем на цементах различных производителей системы с добавками-пластификаторами. Оценена эффективность действия добавок – пластификаторов для цементов различных производителей.

Ключевые слова: цемент, добавки-пластификаторы, оценка эффективности, пластическая прочность, водоредуцирующий эффект

STUDY OF IMPACT OF CEMENT TYPE ON EFFICIENCY OF PLASTICIZER ADDITIVES

N.A. Belkova, A.S. Litvinova, G.G. Suprunchik*

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

**Corresponding author: Belkova Natalya Anatolyevna, E-mail: verlnata@mail.ru*

This paper is devoted to the evaluation of the effectiveness of plasticizer additives on cement of different manufacturers. Particular effects of plasticizer additives on processes of early structure formation of cements with different mineralogical composition are considered. The relationship of kinetics of growth of plastic strength of cement systems on cement of various manufacturers of the system with plasticizer additives has been studied. The effectiveness of plasticizer additives for cement of different manufacturers was evaluated.

Keywords: cement, plasticizer additives, efficiency evaluation, plastic strength, water reducing effect

Введение. Использование химических добавок позволяет значительно снизить энерго- и трудозатраты, а также количество цемента, используемого при производстве бетона. Химические добавки, по образному выражению В.Г. Батракова, – ключ к решению технологических проблем [1, 2, 3].

Наиболее часто в технологии бетонных и железобетонных изделий применяются добавки-пластификаторы. Следует отметить, что при использовании в качестве основного компонента добавок высокоэффективных ПАВ пластифицирующего и водоредуцирующего действия, наблюдается прогресс в «химизации» бетона.

Так как на большинстве предприятий по производству бетонных смесей и железобетонных изделий России чаще всего используются добавки фирмы ОАО «Полипласт», то целесообразным будет рассмотрение стабильности действия добавок именно этого производителя.

В бетоне эффективность действия добавки зависит от многих факторов. Наиболее существенными являются: вид и качество суперперпластификатора, его совместимость с цементом, а также применяемые составы бетона [4, 5].

Так как при изготовлении бетона используется цемент различных производителей, то несмотря на все положительные показатели влияния добавок-пластификаторов, часто возникают проблемы со стабильностью характеристик

готовой продукции и технологического процесса. Поэтому оценка эффективности действия добавок на цементах различных производителей является актуальным вопросом.

Влияние вида цемента на стабильность действия добавок-пластификаторов по показателю нарастания прочности представлено в работах Баженова Ю.М., Демьяновой В.С., Калашникова В.И. [5] и Борисова А.А. [6].

Влияние минералогического состава цемента на величину оптимальной добавки – суперпластификатора изучено Бабаевым Ш.Т., Комаром А.А. [7].

Определено, что оптимальная дозировка суперпластификатора в значительной степени зависит от содержания алюмината в цементе [8].

Влияние сочетания различных цементов с суперпластификаторами меланин-нафталинформальдегидного типа на прочностной эффект выражаются прежде всего в разной величине оптимальной дозировки добавки в зависимости от содержания в цементе алюмината [8].

Также в работе [8] установлено, что стабильность результата применения добавки «Полипласт СП-1» в большей степени определяется свойствами цемента, чем свойствами добавки. В связи с этим целесообразно в каждом регионе произвести оценку эффективности суперпластификатора в сочетании с используемыми в регионе цементами и определить критерии эффективности [9].

Экспериментальная часть

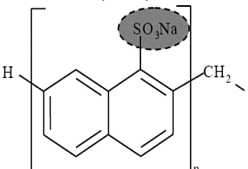
В исследованиях использовался портландцемент нормального минералогического состава, марки ЦЕМ I 42,5Н - портландцемент класса 42,5, нормальнотвердеющий. Двух производителей: Воронежский филиал «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП» и ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ». Физико-механические свойства цемента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства портландцемента ЦЕМ I 42,5Н – портландцемент класса 42,5, нормально твердеющий

Показатели	Норматив по (ГОСТ 31108-2016)	Воронежский филиал «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП»	ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ»
1. Строительно-технические свойства цемента			
Предел прочности при сжатии, МПа - в возрасте 2 суток - в возрасте 28 суток	не менее 10,0 не менее 42,5	24,4±2,0 61,2±1,0	18,7±2,0 51,0±3,0
Начало схватывания, мин	не ранее 60	190±20	220±30
Конец схватывания, мин	-	240±20	330±30
Нормальная плотность цементного теста, %	-	28,9±0,3	26,46±0,5
Равномерность изменения объема, мм	не более 10,0	0,02±0,02	0,5±0,5
Нерастворимый остаток, %	не более 5,0	1,58±0,5	3,92±1,0
2. Химический состав клинкера, %			
Оксид кальция	CaO/SiO ₂ >2,0	63,36±0,45	65,99±0,40
Оксид кремния		20,64±0,1	21,41±0,20
Оксид алюминия	-	4,89±0,09	5,60±0,25
Оксид железа (III)	-	3,54±0,17	4,01±0,20
Щелочные оксиды (в пересчете на Na ₂ O)	-	0,88±0,01	0,75±0,10
3. Минералогический состав клинкера (расчетный), %			
C ₃ S	C ₃ S+ C ₂ S>67,0	60,87±1,9	66,31±4,00
C ₂ S		11,49±1,57	13,87±2,50
C ₃ A	-	6,98±0,34	8,88±1,00
Четырехкальциевый алюмоферрит	-	10,76±0,51	10,82±1,00

В исследовании были использованы добавки-пластификаторы, фирмы ОАО «Полипласт», их характеристики приведены в табл. 2.

Характеристика добавок				
Тип пластификатора или СП	Химический состав и структура пластификатора или СП	Внешний вид	Дозировка, %	Плотность, г/см ³
«Полипласт СП-3»	Нафталин сульфонат (NS)	Жидкость коричневого цвета	0,3 - 0,5 %	≥1,18 г/см ³
Линамикс СП-180» - суперпластификатор		Жидкость коричневого цвета	0,5-0,7 %	≥1,17 г/см ³

Оценка эффективности добавок на цементах различных производителей проводилась в два этапа.

На первом этапе проводились исследования процессов раннего структурообразования системы «цемент-вода-добавка». При этом изучались процессы формирования ранней структуры системы закономерности «цемент-вода-добавка» в зависимости от расхода воды затворения (В/Ц-отношения), вида и расхода добавок-пластификаторов. Выходной характеристикой являлся показатель плотности, который представлен в виде кривых плотности свободноуложенной системы.

Кривые плотности строились следующим образом: в сухую навеску порошка цемента постепенно вводились добавка-пластификатор и вода затворения и измерялась масса дисперсной системы. Диапазон изменения В/Ц-отношения находился в границах от 0,02 до 0,4...0,6, то есть от практически сухой смеси до сильно разбавленной. Кривые строились в координатах: плотность системы – содержание воды.

На втором этапе оценивали эффективность добавок по увеличению значению водоредуцирующего при одинаковом В/Ц.

Так же изучалась эффективность влияния добавок-пластификаторов на показатель пластической прочности цементного теста. Кинетику нарастания пластической прочности систем с добавками-пластификаторами и без них определяли через каждые 15 минут с момента приготовления смеси с помощью конического пластометра конструкции МГУ.

Результаты и их обсуждение

Вначале были проведены исследования эффективности добавок-пластификаторов на ранней стадии структурообразования – начиная с момента перемешивания цемента с водой и добавкой, заканчивая началом схватывания системы.

Обратимся непосредственно к результатам, представленным на рис. 1, рис. 2, рис. 3, рис. 4, в виде кривых плотности цементно-водной дисперсии с добавками. Общий вид кривых плотности с добавками повторяет эталонную кривую (без добавки). На них выделяются участки саморазуплотнения и самоуплотнения.

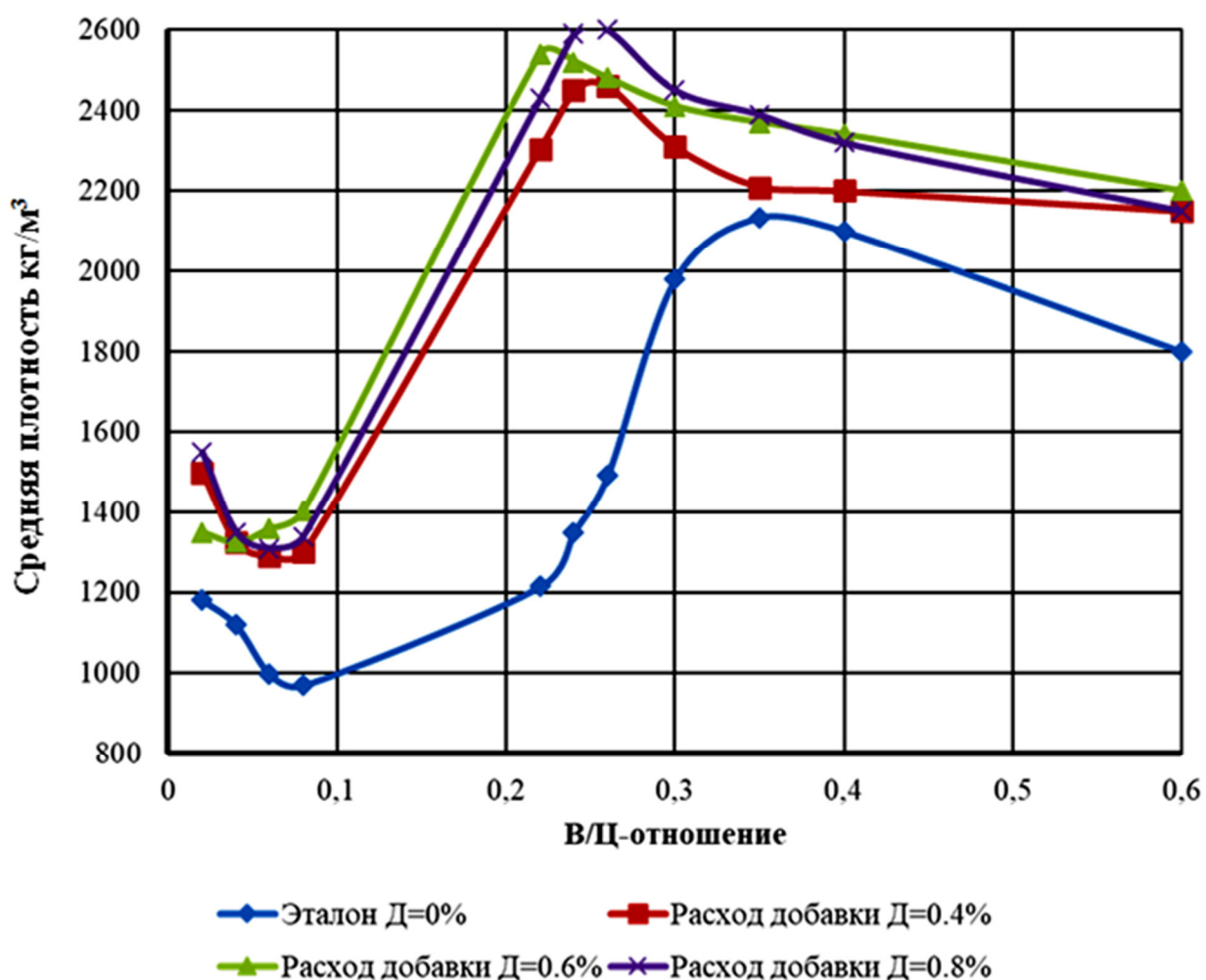


Рис. 1. Зависимость плотности цемента производства ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ» от расхода добавки СП-3

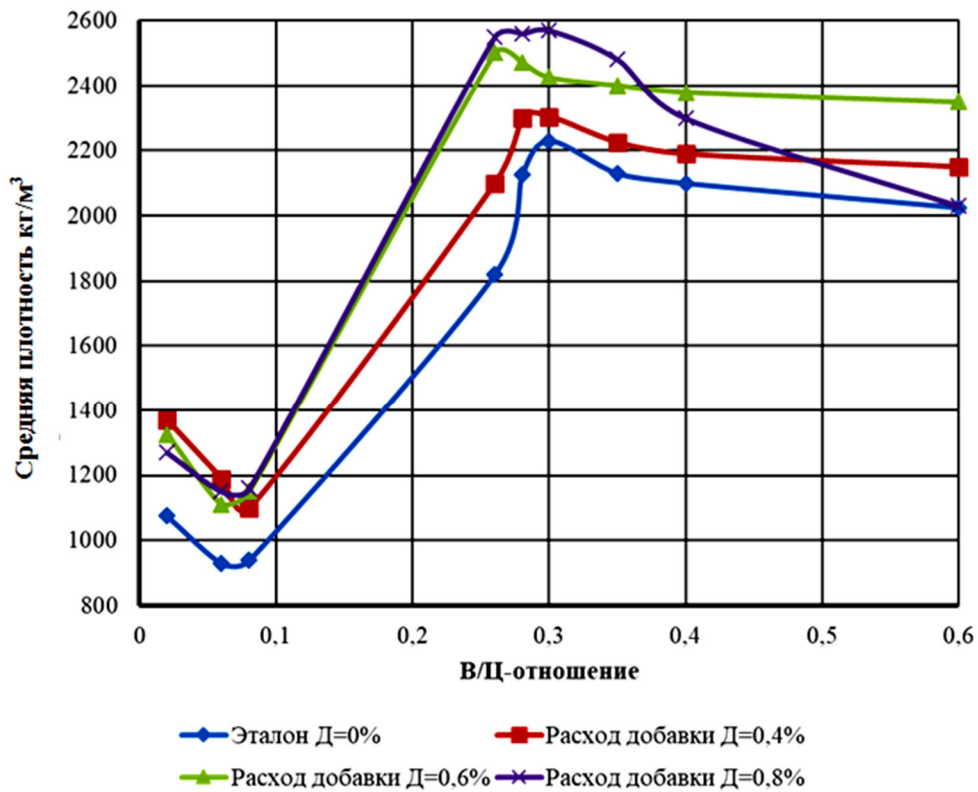


Рис. 2. Зависимость плотности цемента производства Воронежского филиала «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП», от расхода добавки СП-3

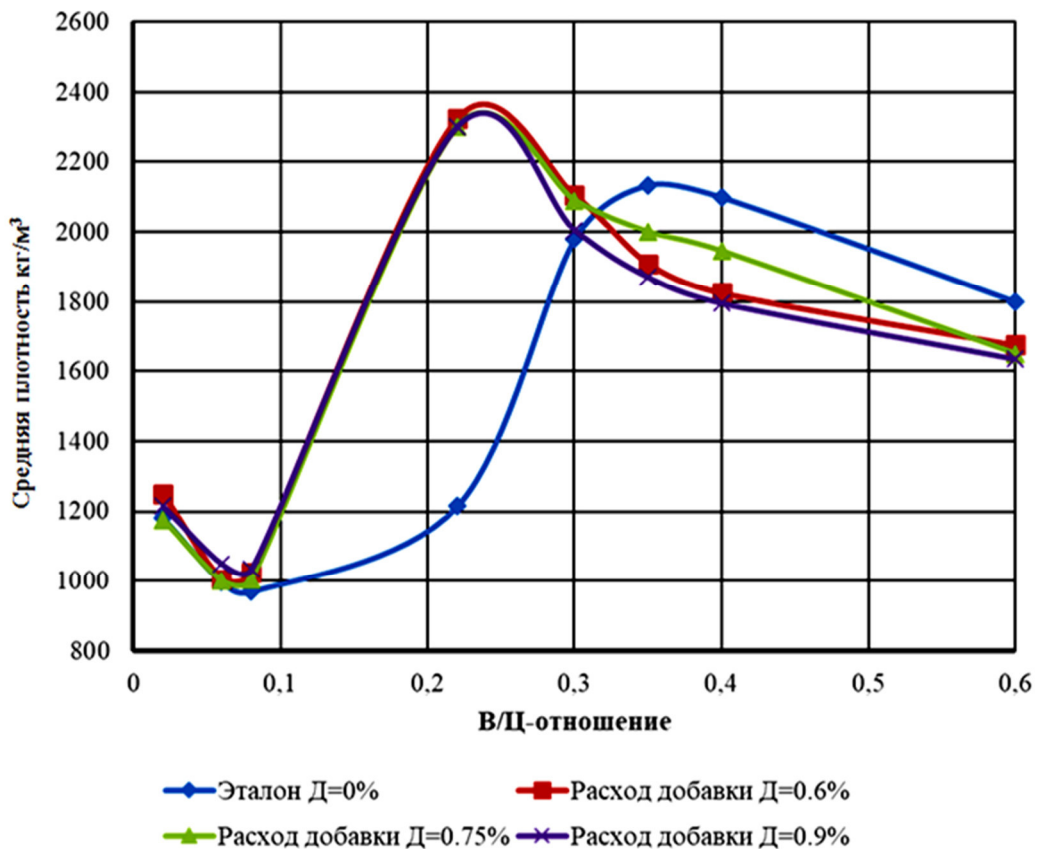


Рис. 3. Зависимость плотности цемента производства ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ» от расхода добавки Линамикс СП-180

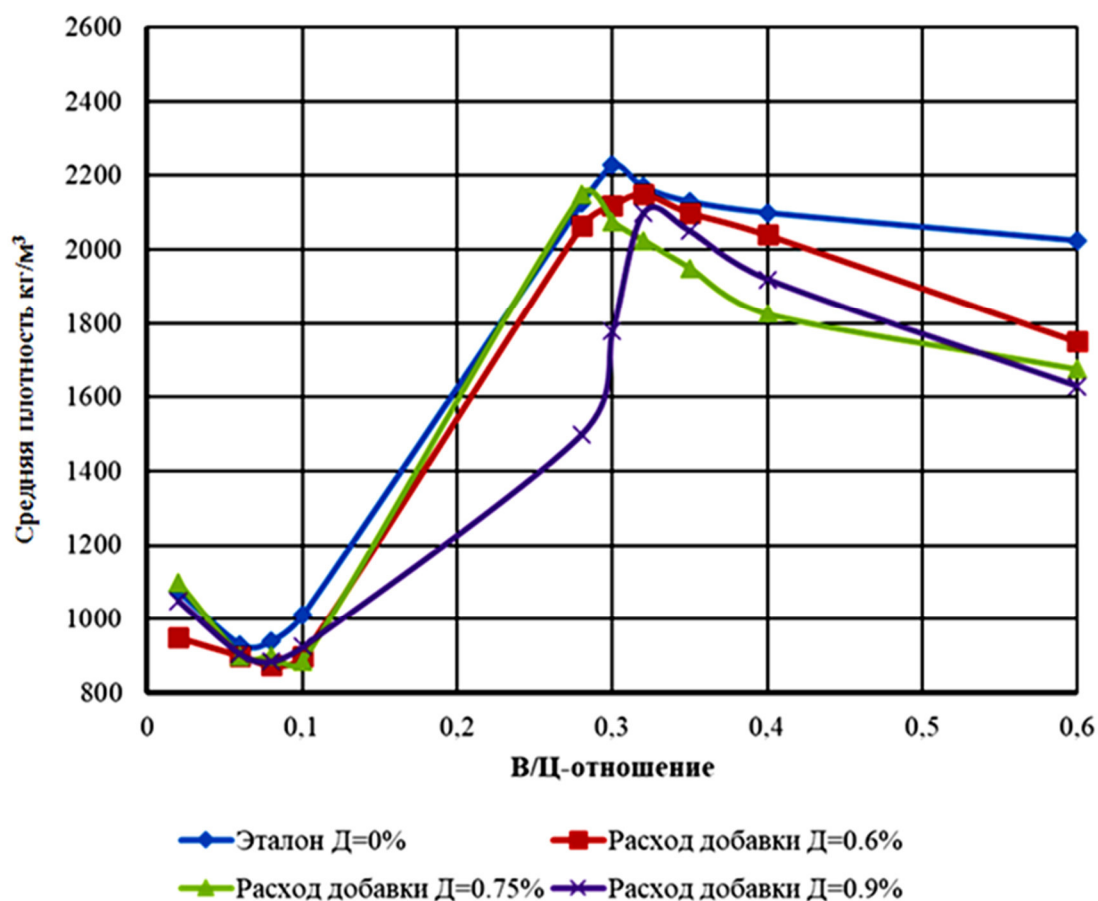


Рис. 4. Зависимость плотности цемента производства Воронежского филиала «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП» от расхода добавки Линамикс СП-180

Видно, что добавка СП-3 наиболее эффективно действует при ее введении в цемент предприятия ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ»: наблюдается более сильное смещение кривых плотности. Смещение произошло с В/Ц = 0,32 до В/Ц = 0,22, при этом плотность увеличивалась с 2100 до 2600 кг/м³.

Для системы на цементе Воронежского филиала «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП», это смещение составило 0,04 с 0,3 до 0,26. Плотность также увеличилась до 2600 кг/м³.

Увеличение расхода добавки СП-3 практически не влияет на плотность системы.

Добавка Линамикс СП-180 вне зависимости от дозировки показывает значительный пластифицирующий эффект при ее введении в систему на цементе ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ».

Так (рис. 3) наблюдается резкое смещение кривой плотности, относительно эталона влево. При этом значение максимальной плотности возрастает примерно на 200 кг/м^3 .

Для систем на цементе Воронежского филиала «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП» пластифицирующий эффект прочности практически не наблюдается: только при дозировке добавки $0,75 \%$ от массы цемента происходит небольшое смещение кривой плотности.

На основе полученных расчетов, был получены оптимальные значения расхода добавки: Полипласт СП-3 – $0,6 \%$, Линамикс СП-180 – $0,75 \%$ от массы цемента.

Далее оценивалось влияние добавок-пластификаторов на величину водоредуцирующего эффекта. Результаты представлены на (рис. 5).

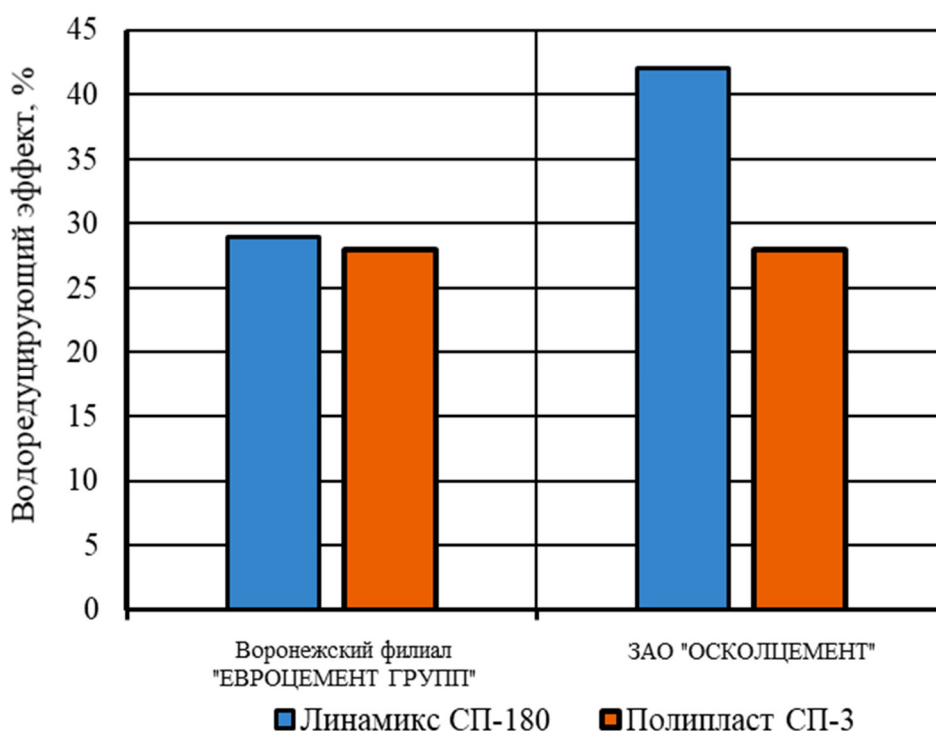


Рис. 5. Водоредуцирующий эффект добавок Линамикс СП-180 и Полипласт СП-3

При оценке водоредуцирующего эффекта добавок, установлено, что наибольший водоредуцирующий эффект оказывает добавка «Линомикс СП-180» на цемент производства завода ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ», водоредуциру-

ющий эффект равен 42 %, а у цемента Воронежского филиала «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП», он соответствует 38 %.

Далее проводились исследования влияния добавки на процессы раннего структурообразования цементной системы (до начала схватывания) по показателю нарастания пластической прочности (рис. 6, 7).

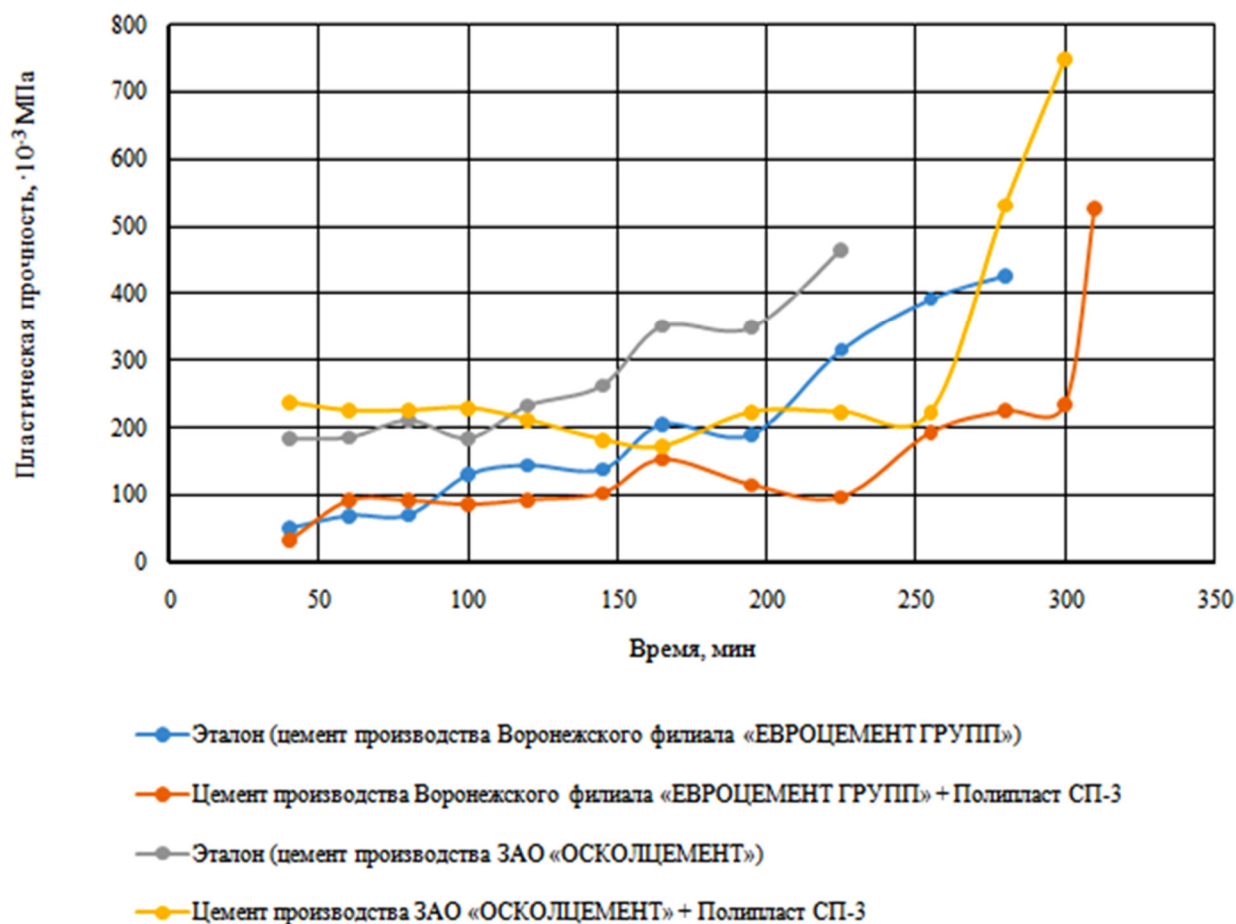


Рис. 6. Кривые пластической прочности системы Ц-В-Д с добавкой Полипласт СП-3

По полученным данным установлено, что система цемента Воронежского филиала «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП» показывает ускоренный набор прочности, относительно системы на цементе ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ».

Так, к времени твердения 280 минут, пластическая прочность первой системы достигает значения $430 \cdot 10^3$ МПа (что соответствует концу схватывания цемента). А вторая система, соответственно на цементе ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ», в два раза меньше ($225 \cdot 10^3$ МПа).

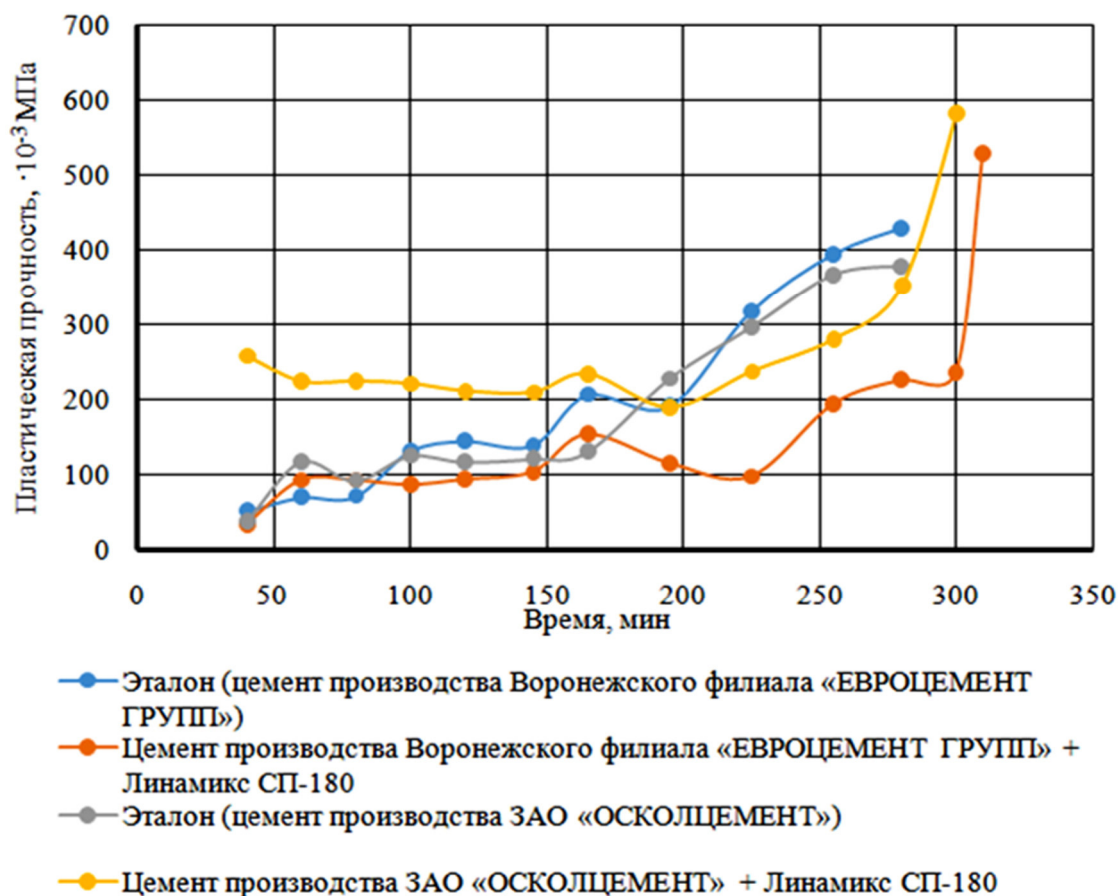


Рис. 7. Кривые пластической прочности системы Ц-В-Д с добавкой Линамикс СП-180

При введении добавки Полипласт СП-3 – в ранние сроки и твердения (до 150 мин) пластическая прочность системы на обоих видах цемента в 2-2,5 раза выше, чем эталон. В дальнейшем наблюдается повышение величины пластической прочности у системы на цементе Воронежского филиала «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП» (к сроку твердения 230 мин, значение пластической прочности составило $\approx 480 \cdot 10^3$ МПа). Для системы на цементе ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ» тоже наблюдается набор прочности ускорения твердения.

При введении добавки Линамикс СП-180 в систему на цементе ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ» также наблюдается ускоренный эффект (рис. 7). Для системы на цементе Воронежского филиала «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП» введение добавки Линамикс СП-180 не оказывает никакого действия (кривые кинетики пластической прочности практически совпадают).

Обе добавки показали наибольшую эффективность на цементе Воронежского филиала «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП».

Заключение. Таким образом, установлено, что наибольший пластифицирующий эффект добавок проявляется на цементе производства завода ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ», в котором содержится больше оксид алюминия чем в цементе Воронежского филиала «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП» (табл. 1). При этом, добавка «Динамикс СП-180» оказывает наибольший водоредуцирующий эффект на цемент завода ЗАО «ОСКОЛЦЕМЕНТ».

Установлено, что добавка Полипласт СП-3 проявляет ускоряющий эффект на обоих цементах. При этом для системы нацементе производства Воронежского филиала «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУПП» этот эффект несколько ниже.

Список литературы

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Технопроект, 1998. 768 с.
2. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: АВС, 2006. 368 с.
3. Вовк А.И. Современные добавки в бетон для современного строительства / Строительные материалы, 2006, № 10. С. 34-35.
4. Зоткин А.Г. Бетоны с эффективными добавками. Вологда: Инфа-Инженерия, 2014. 160 с.
5. Калашников В.И., Демьянова В.С., Борисов А.А. Классификационная оценка цементов в присутствии суперпластификаторов для высокопрочных бетонов // Известия вузов. Строительство. 1999. №1. С. 39-42.
6. Борисов А.А., Калашников В.И., Ащеулов П.В. Классификация реакционной активности цементов в присутствии суперпластификаторов // Строительные материалы, №1, 2002. С. 10-12.
7. Бабаев Ш.Т., Комар А.А., Энергосберегающая технология железобетонных конструкций из высокопрочного бетона с химическими добавками. М: Стройиздат, 1987. 240 с.
8. Зоткин А.Г. Прочностная совместимость цементов с суперпластификаторами/ Зоткин // Технологии бетонов, 2014, №9. С. 22-26.

9. Зоткин А.Г. Определение оптимальной дозировки суперпластификатора в бетоне//Технология бетонов, 2013, №3. С. 35-39.

References

1. Batrakov V.G. Modified concrete. M.: Tekhnoprojekt, 1998. 768 p.
2. Bazhenov Yu.M., Demyanova V.S., Kalashnikov V.I. Modified high-quality concrete. M.: ABC, 2006. 368 p.
3. Vovk A.I. Modern concrete additives for modern construction/Construction materials, 2006, № 10. P. 34-35.
4. Zotkin A.G. Betons with effective additives. Vologda: Infa-Engineering, 2014. 160 p.
5. Kalashnikov V.I., Demyanova V.S., Borisov A.A. Classification evaluation of cements in the presence of superplasticizers for high-strength be-tones // News universities. Construction. 1999. №1. P. 39-42.
6. Borisov A.A., Kalashnikov V.I., Aschulov P.V. Classification of restorative activity of cements in the presence of superplasticizers // Construction materials, № 1, 2002. P. 10-12.
7. Babayev S.T., Komar A.A., Energy-saving technology of iron-ton structures made of high-strength concrete with chemical additives. M: Stroyizdat, 1987. 240 p.
8. Zotkin A.G. Strength compatibility of cements with superplastifics //Zotkin // Concrete technologies, 2014, № 9. P. 22-26.
9. Zotkin A.G. Determination of optimal dosage of superplastic torus in concrete // Concrete technology, 2013. № 3. P. 35-39.

Белькова Наталья Анатольевна – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Литвинова Анна Сергеевна – магистр 1-го года обучения, гр. МСМ-191, Воронежского государственного технического университета

Супрунчик Григорий Григорьевич – магистр 1-го года обучения, гр. МРСМ-191, Воронежского государственного технического университета

**ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ИЗВЕСТНЯКОВОГО ЩЕБНЯ
КРИВОБОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ВОЗМОЖНОСТИ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ
СМЕСЕЙ**

Д.И. Шуваев, Р.Г. Черепяхина, С.А. Труфанов, С.С. Глазков*

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

**Адрес для переписки: Шуваев Дмитрий Игоревич, E-mail: Lepiord@yandex.ru*

Статья посвящена известнякам, использованию их и отходов производства известняковой продукции. Исследованы известняки, получаемые из Кривоборского месторождения, расположенного в Рамоновском районе Воронежской области, разрабатываемого ООО «Стройсантехмонтаж». Изучены химические и физико-механические свойства, определены марки прочности полученных образцов известнякового щебня. Утверждено соответствие характеристик выпускаемой продукции государственным стандартам. Рассмотрены отходы производства и обозначены области их применения. Данные о физических и механических параметрах получены на основании испытаний отобранных образцов в лабораторных условиях. В целях установления окончательной прочности известняков, проводились испытания проб щебня полученных из горной массы, добытой на территории действующего карьера Кривоборского месторождения.

Ключевые слова: известняк, известь, щебень, промышленность, строительство, химическая промышленность, материал, фракция, примеси

**ASSESSMENT OF THE QUALITY OF LIMESTONE RUBBLE FOR
USE IN THE PRODUCTION OF DRY MIXES**

D.I. Shuvaev, R.G. Cherepakhina, S.A. Trufanov, S.S. Glackov*

**Corresponding author: Shuvaev Dmitry Igorevich, E-mail: Lepiord@yandex.ru*

The article is devoted to limestones, their use and wastes of limestone production. The studied limestones derived from Krivoborsky field, located in Romanowska district of the Voronezh region. The chemical and physico-mechanical properties were studied, the strength grades of the obtained samples of limestone rubble were determined. The conformity of the characteristics of the products to state standards was approved. Production wastes are considered and areas of their operation are designated. Data on physical and mechanical parameters were obtained on the basis of twenty-three samples of limestone. In order to determine the final strength of the limestones, twenty-two samples of crushed stone obtained from the core of wells and their rock mass produced on the territory of existing quarries were tested. The most suitable for the creation of rubble proved to be limestone obtained from the "Bogdanovsky" site. Limestone from the "Krivoborsky" site is suitable for the manufacture of limestone flour. Production waste-limestone of small fractions-can be used in road construction and preparation of dry mixes.

Keywords: limestone, lime, crushed stone, application, industry, construction, chemical industry, material, fraction, impurities

Введение. В наши дни известняк является одним из самых востребованных материалов. Область его применения охватывает многие отрасли промышленности: он легок в обработке, прочен, обладает теплоизоляционными свойствами, из-за чего его используют как основу для строительных материалов.

Из известняка производят: щебень различных фракций, минеральный порошок (неактивированный, активированный), а также другие материалы, которые активно используются человеком.

Из отходов известняка можно получить вяжущие вещества, по свойствам схожие с цементом, уступающие ему в прочности всего на 8-22%, отличающиеся высокой степенью водонепроницаемости и морозостойкости [1-5]. Их применяют для создания композиционных заполнителей, известково-периклазовых

огнеупоров, магнезиальной и доломитовой извести, вяжущих гидравлического твердения низкой марки, плотных строительных смесей, используемых при реставрации зданий исторической застройки, памятников архитектуры, внутренней отделки домов, строительстве дорожных покрытий и оснований [6-8]. Известняковая мука, получаемая в результате переработки отходов, идет в качестве удобрения, как добавка при производстве комбикормов, а также является эффективным заменителем кварцевого песка при изготовлении сухих строительных смесей [9-11].

Известняк

История и распространение. Известняк применяется человеком издавна. Здания древней Греции и древнего Рима, Египетские пирамиды [12], Великая Китайская стена, старинные соборы и храмы, крепостные стены [13] – все было построено с использованием известняковых пород.

Использовался известняк при возведении построек, зданий, сооружений и в России. Выражения «Белокаменная архитектура», «Белокаменная Москва», «белокаменная летопись» связаны именно с этим. Добывался этот известняк в районе села Мячково в Московской области [14].

Залежи известняка распространены по всему миру. Большая их часть приходится на территории России, Европы и Северной Америки. В нашей стране известняковой породой богата Западная часть и центр Европейской [15].

Типы. По происхождению различают органические, химогенные и вторичные известняки.

1) Органические – образуются из спрессованных водой останков морских микроорганизмов и животных.

2) Химогенные – образуются в результате выделения кальция из растворов.

3) Вторичные (обломочные) – образуются из обломков осадочных пород.

По свойствам выделяют известняки мраморные (используются для изготовления скульптур, например), пористые (подразделяются на ракушечные (мел) и доломитовые), и особо плотные (применяются в строительстве).

Так же известняки различают по времени возникновения. Названия видов различны и зависят от геологического периода, в пределах которого шло образование породы.

Состав. Состоит известняк преимущественно из карбоната кальция. Его количество составляет 60%. Остальную часть занимают углекислый газ и различные примеси, качества которых можно определить по цвету породы: белый и сероватый цвета – самые распространенные, свидетельствуют о преобладании в известняке процентного соотношения кальция, коричневый и желтый – о наличии соединений железа, красный, розовый и бурый – о наличии примесей марганца, зеленый – об остатке морских водорослей, темный и черный – самые редкие – о наличии тяжелых фракций углеродов.

Область применения. Известняк используется:

- 1) В строительной промышленности [16].
- 2) При строительстве автодорог и взлетных полос.
- 3) При изготовлении термостойкого стекла.
- 4) При изготовлении кровельных материалов.
- 5) В качестве специальных добавок в бетон.итд.

Структура российского потребления молотого известняка:

- дорожное строительство – 55%;
- добавки для бетона – 1%;
- сухие смеси – 15%;
- сельское хозяйство – 1%;
- мягкая кровля – 20%;
- комбикорма – 6%;
- прочие – 2%.

Известняковый щебень

Определения и основные свойства. Щебень – нерудный стройматериал. Относится к категории зернистых сыпучих материалов.

Основные свойства щебня:

1) Лещадность. Характеризует долю щебня игольчатой и пластинчатой формы в общей доле щебня. Чем меньше степень лещадности, тем выше его качество.

Различают пять групп лещадности: окатанная (до 10%), кубовидная (10-15%), улучшенная (15-25%), обычная (25-35%), обычная с долей 35-50% [17].

2) Прочность. Зависит от горной породы. Выделяют следующие марки: высокая прочность (от 1200 до 1400), прочный (от 1200 до 800), средняя прочность (от 800 до 600), низкая прочность (от 600 до 300), очень низкая прочность (менее 200) [18].

3) Адгезия. Определяет качество сцепления между битумным вяжущим и поверхностью зерна щебня. Качество сцепления можно определить по цвету материала: наиболее высокими показателями обладает щебень серого и темно-серого оттенков.

4) Радиоактивность. Выделяют три класса: 1-й класс – меньше 370 Бк/кг, 2-й класс – 370-740 Бк/кг, 3-й класс – 740-1350 Бк/кг.

Щебень, используемый для строительства зданий, должен относиться к первому классу. В области дорожного строительства допускается использование щебня второго класса. Щебень третьего класса используется исключительно вне заселенных территорий.

5) Морозостойкость. Характеризует количество циклов заморозки и оттаивания. Марки: F15, F25, F50, F100, F150, F200, F300, F400. В строительстве допускается использование щебня марки F300 и больше [19].

Помимо всего прочего, есть фракции щебня – они характеризуют величину каждого отдельного камня. Принято различать два типа: основные (5-20 мм, 20-40 мм, 40-70 мм, 70-120 мм) и дополнительные (0-2мм, 2-5мм, 5-15 мм).

Известняковый щебень не настолько прочный, как гранитный, но обладает рядом преимуществ: это экологически чистый материал, устойчивый к

влаге, перепадам температур и повреждениям, обладающий очень низким уровнем радиоактивности и доступной ценой.

Использование фракций. Известняковый щебень фракций 5-10 мм и 5-20 мм (мелкий) самый распространенный и востребованный. Он выделяется хорошей переносимостью морозов и перепадов температур. Используется для изготовления строительных смесей, цемента, производства извести, минеральных удобрений, а также применяется в малоэтажном строительстве.

Щебень фракций 20-40 мм и 40-70 мм (средний) – не такой плотный, как мелкий щебень. Но обладает повышенной морозостойкостью и экологичностью. Применяется в основном для строительства фундаментов и дренажей, насыпей железнодорожных путей и ремонтных работ, производства бетонных и железобетонных конструкций.

Щебень фракции 70-120 мм либо используется при создании фундаментов, либо перерабатываются вторично [20].

Объекты и методы исследований

Объектом исследования являются известняки Кривоборского месторождения. Физические и механические свойства известняков изучены в испытательной лаборатории НПЦ «ТЕХКАД» и ВГТУ. Пробы на определение хим. состава отбирались из тех же выработок и интервалов, что и на полные физико-механические испытания по исходной породе.

Результаты исследований

Условия расположения. Кривоборское месторождение строительных известняков расположено в Рамонском районе Воронежской области, на левом берегу реки Дон, что характеризует удобное географическое расположение для транспортировки в центральном ФО.

Общие сведения. Было установлено, что известняки «Кривоборского» месторождения по качеству соответствует известнякам «чистых» пород.

Средний химический состав наиболее «чистых» известняков горизонта следующий: CaO – 35-48%, MgO – 0,98%, SiO₂ – 6,34%, R₂O₃ – 1,43%, п.п.п. – 39,75%. По прочности порода добываемого известняка соответствует маркам «400»-«600», так же имеются известняки с прочностью менее 200 кг/см², то есть нестандартные известняки.

Исследованиями доказано, что из нестандартных известняков при соответствующей переработке возможно получение щебня марок «400»-«500».

Химический состав. При исследованиях было установлено, что известняки характеризуются резким колебанием основных компонентов (табл. 1).

Таблица 1

Состав толщи известнякового Кривоборского месторождения

Компоненты	Содержание в %
SiO ₂	от 4,20 до 18,14
R ₂ O ₃	от 2,92 до 7,78
CaO	от 39,49 до 49,99
MgO	от 0,20 до 2,10
п.п.п	от 35,08 до 41,00
CaCO ₃ +MgCO ₃	от 70,71 до 90,25

Физико-механические свойства. Среди полезной толщи известняков встречаются незначительные прослойки карбонатных глин и мучнисто-глинистого материала.

Содержание нерастворимого остатка по данным иммерсионных анализов в известняках колеблется от 0,1 до 0,7 %. Гранулометрический состав нерастворимого остатка выдержан. К вредным примесям относятся пирит и слюды, но они содержатся в незначительных количествах. Пирит встречается по трещинам, при дроблении уходит в отходы, слюда является акцессорным минералом.

Основные физико-механические параметры известняков представлены в таблице 2.

Основные физико-механические параметры известняков

№ пп	Наименование показателей	Ед. изм.	Значение параметров, в числителе предельные (от-до) по образцам, в знаменателе-преобладающие по пробам
1.	Объемная масса.	г/см ³	$\frac{2,10-2,74}{2,40}$
2.	Плотность исходной породы.	г/см ³	$\frac{-}{2,70-2,74}$
3.	Объемная масса щебня насыпная.	кг/м ³	1180-1399
4.	Предел прочности при сжатии - в сухом состоянии: - в водонасыщенном состоянии:	кг/м ³	$\frac{130-490}{270-340}$ $\frac{70-340}{150-220}$
5.	Потери массы при сжатии	%	16,1-25,6
6.	Марка по истираемости: - ИП; - ИШ.	% %	40 60
7.	Марка щебня по дробимости: - «400»; - «600»; - «800»; - «1000».	% % % %	40 60 - -
8.	Марки по морозостойкости: - не МРЗ; - МРЗ 15; - МРЗ 25.	% % %	13 54 33
9.	Ориентировочный марочный состав исходной горной породы: - нестандарт; - «200»; - «300»; - «400»; - «600».	% % % % %	35 52 11 2 -

Статистическим методом произведены расчеты ориентировочного марочного состава по исходной горной породе по выработкам и блокам по пробам и образцам. Из приведенных данных видно, что известняки «Кривоборского» участка отличаются содержанием стандартных известняков. Известняки «Кривоборского» месторождения в исходной массе являются прочными (преимущественно марки «400-600») и морозостойкими.

Технологические свойства. По результатам испытаний были сделаны выводы о том, что по основным параметрам (дробимости, истираемости и морозостойкости) щебень всех проб соответствует требованиям действующих норм и стандартов.

В петрографическом отношении щебень состоит из кальцита (97,8-100,0 %) и доломита (0,0-2,2 %). Вредные примеси не обнаружены как при макроскопическом полевом испытании зерна, так и в лабораторных условиях.

Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой формы составляет 3,8-9,7 %, то есть относится к кубовидной, улучшенной и реже обычной группе по форме зерен. Зерна слабых пород в щебне практически отсутствуют, что соответствует ГОСТ.

Содержание пылевидных и глинистых частиц в щебне составляет 0,5-2,6 %. В мытом щебне ниже допустимого и составляет 0,2-1,2 %. При этом глина в комках при промывке совсем удаляется, то есть глины полезной толщи легкопромываемые.

По прочности пробы щебня имеют следующие показатели механической прочности:

- по дробимости при сжатии в цилиндре в сухом состоянии марки «400», «800» и «1000»;
- в водонасыщенном состоянии марки «400» и «600»;

Следует отметить, что после промывки качество щебня улучшается как по содержанию глинистых примесей, количеству зерен слабых пород, так и по прочностным параметрам и морозостойкости полученного продукта.

Отходы производства. В результате переработки известняков Кривоборского месторождения образуются отходы крупностью 0-40 мм, 0-20 мм, и 0-5 мм.

Фракция 0-40 мм представляет собой горную массу, включающую в себя обломки слабых разновидностей известняков, мучнистый известковый материал и часть глинистых пород, которые невозможно отработать селективно в связи с их малой мощностью.

Фракция 0-20 мм, удаляемая в отвал, в связи с повышенным содержанием глинистых частиц, включает в себя щебень фракции 5-20 мм, зерна слабых пород, глинистый материал.

При условии дополнительных испытаний, в процессе производства, отходов фракции 0-20 мм на пластичность и водостойкость и положительных результатах, данные отходы можно применять в строительстве оснований автомобильных дорог I-V категорий и покрытие автодорог IV-V категорий по способу плотных смесей.

Зерновой состав фракции 0-20 мм возможно регулировать изменением размеров отверстий сит и дополнительной установкой сортировочного оборудования.

Грансостав щебня может быть использован для устройства дорожных оснований, предварительно обработав органическими вяжущими материалами.

По химическому составу отходы характеризуются высоким содержанием кремнезема (19,5-21,1 %), полуторных окислов (7,6-12,2 %) за счет глинистых примесей. Содержание $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ составляет 63,84-71,12 %.

Обсуждение результатов

Исходная горная порода «Кривоборского» участка представлена в основном плотными известняками, с примесью разрушенных, трещиноватых мучнисто-щебнистых разностей и глинисто-мергелистых включений, и прослоев.

Конечная продукция – щебень марок «400», «600», а также мука известковая, соответствующая следующим нормативным документам:

- ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия»;

- ГОСТ 25607-94 «Смеси щебеночно-гравийно-песчаные для покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов. Технические условия»;

- ГОСТ 14050-93 «Мука известняковая (доломитовая). Технические условия».

По результатам испытаний были сделаны выводы о том, что по основным параметрам (дробимости, истираемости и морозостойкости), щебень всех проб соответствует требованиям действующих норм и стандартов.

Вывод. В результате исследований было установлено, что известняк из Кривоборского месторождения соответствует ГОСТам и подходит для использования: известняк, получаемый из Кривоборского участка, может быть использован для производства известняковой муки, а также в производстве строительных материалов. Отходы производства – известняк мелких фракций – пригоден для создания сухих строительных смесей.

В связи с территориальным расположением Кривоборского месторождения, будет рентабельной постройка завода по переработке отходов от производства известнякового щебня. Это обеспечит предприятие дополнительной прибылью.

Список литературы

1. Голик В.И., Полухин О.Н., Габараев О.З. Утилизация отходов доломита в горном производстве // Сухие строительные смеси, 2014. С. 14-16.

2. Larsen L.O., Naruts V.V. Self-compacting concrete with limestone powder for transport infrastructure // Magazine of Civil Engineering, 2016. P. 76-85.

3. Чумаченко Н.Г., Тюрников В.В., Петрова Е.В., Хайруллова Д.В. Отходы карбонатных пород – перспективное сырье для широкой номенклатуры строительных материалов // Молодые ученые, 2016. С. 143-146.

4. Кукина О.Б. Техногенные карбонаткальциевые отходы и технология их использования в строительных материалах с учетом структурообразующей роли // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Воронеж, 2002.

5. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б. Портландитовые и портландито-карбонатные бесцементные системы твердения

(Ч. 1)//Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2002. № 4 (39). 12 с.

6. Чернышов Е.М., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б. Портландитовые и портландито-карбонатные бесцементные системы твердения (Ч. 2)// Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2002. № 5 (40). С. 8-9.

7. Степанова М.П., Потамошнева Н.Д., Кукина О.Б. К разработке технологии портландитовых систем твердения для получения бесклинкерных строительных композитов // Известия Юго-Западного государственного университета. 2011. № 5-2 (38). С. 166-170.

8. Садовникова М.А. Свойства известкового композиционного вяжущего с применением синтезированных алюмосиликатов // Молодой ученый, 2014. С. 401-403.

9. Известняковая мука (доломитовая мука). Применение // Forumdacha, 2012.

10. Izzo F., Arizzi A., Cappelletti P., Cultrone G., De Bonis A., Germinario C., Graziano S.F., Grifa C., Guarino V., Mercurio M., Morra V., Langella A. The art of building in the Roman period (89 B.C. - 79 A.D.): Mortars, plasters and mosaic floors from ancient Stabiae (Naples, Italy) // Construction and Building Materials, 2016. P. 129-143.

11. Pukharenko Y.V., Kharitonova T.V. Lime based dry mixes with carbonate aggregates // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, 2019. P. 3289-3292.

12. Известняк – стройматериал на все времена // EstateLine Строительный портал - проект АО «ДП Бизнес Пресс», 2011.

13. Скупов Б.А. Москва – Музей-фантом «белого камня» // Строительный эксперт. Портал для специалистов архитектурно-строительной отрасли, 2017.

14. Где добывают натуральный камень // Поволжская снабженческо-сбытовая компания официальный сайт, 2017.

15. Известняк: область применения / Природный камень, 2013.

16. Виктор Потехин. Известь, виды, производство и применение // Вторая индустриализация России, 2019.
17. Лещадность щебня. Как выбрать правильный щебень // Taxi-pesok, 2018.
18. Щебень – что это такое? // Строители-НН, 2016.
19. Виталий Долбинов. Строительный щебень – разновидности и сферы применения // Строительный портал Rmnt, 2017.
20. Восемь советов как выбрать щебень: виды, фракции, марка, применение // Rem-stroi, 2017.

References

1. Golik V.I., Polukhin O.N., Gabaraev O.Z. Utilization of dolomite waste in mining // Dry building mixes, 2014. P. 14-16.
2. Larsen L.O., Naruts V.V. Self-compacting concrete with limestone powder for transport infrastructure // Magazine of Civil Engineering, 2016. P. 76-85.
3. Chumachenko N.G., Tyurnikov V.V., Petrova E.V., Khairullova D.V. Waste carbonate rocks-promising raw materials for a wide range of building materials // Young scientists, 2016. P. 143-146.
4. Kukina O.B. Technogenic calcium carbonate wastes and technology of their use in building materials taking into account the structure-forming role // thesis for the degree of candidate of technical Sciences / Voronezh, 2002.
5. Chernyshov E.M., Potamoshneva N.D., Kukina O.B. Portlandite and portlandite-carbonate cement-free hardening systems (Part 1) Building materials, equipment, technologies of the XXI century. 2002. No 4 (39). 12 p.
6. Chernyshov E.M., Potamoshneva N.D., Kukina O.B. Portlandite and portlandite-carbonate cement-free hardening systems (Part 2) Building materials, equipment, technologies of the XXI century. 2002. No 5 (40). P. 8-9.
7. Stepanova M.P., Potamoshneva N.D., Kukina O.B. To development of technology of portlandite hardening systems for obtaining linker-free building compo-

sites. Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. 2011. No 5-2 (38). P. 166-170.

8. Sadovnikova M.A. Properties of lime composite binder using synthesized aluminosilicates // Young scientist, 2014. P. 401-403.

9. Limestone flour (dolomite flour). Application // Forum dacha, 2012.

10. Izzo F., Arizzi A., Cappelletti P., Cultrone G., De Bonis A., Germinario C., Graziano S. F., Grifa C., Guarino V., Mercurio M., Morra V., Langella A. The art of building in the Roman period (89 B.C. - 79 A.D.): Mortars, plasters and mosaic floors from ancient Stabiae (Naples, Italy) // Construction and Building Materials, 2016. P. 129-143.

11. Pukharenko, Y.V., Kharitonova T.V. Lime based dry mixes with carbonate aggregates // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, 2019. P. 3289-3292.

12. Limestone-building material for all times // EstateLine Construction portal - project of JSC «DP Business Press», 2011.

13. Skupov B.A. Moscow-Museum-phantom of «White stone» // Construction expert Portal for specialists of architectural and construction industry, 2017.

14. Where natural stone is mined // Volga supply and Sales company official site, 2017.

15. Limestone: scope / natural Stone, 2013.

16. Victor Potekhin. Lime, types, production and application // Second industrialization of Russia, 2019.

17. Flakiness of crushed stone. How to choose the right gravel // Taxi-pesok, 2018.

18. Rubble – what is it? // Builders-NN, 2016.

19. VitalyDolbunov. Construction rubble-varieties and applications // Construction portal Rmnt, 2017.

20. Eight tips how to choose crushed stone: types, fractions, brand, application // Rem-stroi, 2017.

Шуваев Дмитрий Игоревич – студент БИНН-161 Воронежского государственного технического университета

Черпахина Раиса Георгиевна – магистрант группы мТМС-191 Воронежского государственного технического университета

Труфанов Сергей Алексеевич – советник директора ООО «Стройсантехмонтаж», г. Воронеж

Глазков Сергей Сергеевич – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

УДК 541.182

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
НА СТРУКТУРУ И ВИБРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА 21НМКТ**

В.А. Юрьев, Д.Г. Жилияков, А.И. Стрыгин, О.С. Клейменова*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394026, г. Воронеж, Московский проспект, 14
(почтовый адрес: 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84)*

**Адрес для переписки: Юрьев Владимир Александрович, E-mail: yuryevva@gmail.com*

Разработаны режимы термомеханической обработки элинварного сплава 21НМКТ обеспечивающие высокую добротность вибрационных свойств. По результатам дифференциально-термического анализа установлено, что при отжиге в интервале температур 400-800°C происходят процессы, связанные с выделением ревертированного аустенита и интерметаллидных частиц. Превращение обедненного никелем феррита в аустенит протекает при температурах выше 680°C и зависит от скорости нагрева. В результате исследований найден оптимальный режим термообработки, состоящий в нагреве до 950°C, выдержке 1 час, закалке в воду, обработке холодом (-65°C), всесторонней деформации сжатием и старении при 605°C в течении 5 часов. Структура представляет собой аустенит и реечный мартенсит. Добротность термообработанных сплавов повысилась до Q=40000, а твердость до 40HRC.

Ключевые слова: сплав, термомеханическая обработка, добротность, прочность

**INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL HANDLING ON STRUCTURE
AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF THE ALLOY 21НМКТ**

V.A. Yuryev, D.G. Zhilyakov, A.I. Strygin, O.S. Kleymenova*

*Voronezh State Technical University,
Russian Federation, 394026, Voronezh, Moskovsky prospect, 14
(postal address: 394006, Voronezh, ul. 20th anniversary of October, 84)*

**Corresponding author: Vladimir Yuryev, E-mail: yuryevva@gmail.com*

Modes of thermomechanical processing of the 21NMKT elinvar alloy have been developed providing high quality factor of vibrational properties. According to the results of differential thermal analysis, it was established that during annealing in the temperature range 400-800°C, processes associated with the release of reversed austenite and intermetallic particles occur. The conversion of nickel depleted ferrite into austenite occurs at temperatures above 680°C and depends on the heating rate. As a result of the studies, the optimal heat treatment regime was found, consisting in heating to 950°C, holding for 1 hour, quenching in water, cold working (-65°C), comprehensive compression deformation and aging at 605°C for 5 hours. The structure is austenite and lath martensite. The quality factor of heat-treated alloys increased to $Q=40,000$, and the hardness to 40HRC.

Keywords: alloy, thermomechanical handling, quality-factor, strength

Введение. Основным элементом приборов навигации и ориентирования в большинстве случаев является гироскоп. Для аппаратов, работающих в жестких условиях перегрузок, наиболее надежными являются твердотельные гироскопы, изготовленные из материалов с высокими вибрационными характеристиками. Помимо высокой вибрационной добротности [1] для обеспечения высокой точности гироскопа, необходимо обеспечить низкий температурный коэффициент изменения собственной частоты колебаний (ТКЧ) его твердотельного рабочего элемента. Особый интерес в этом плане представляют элинвары – специальные сплавы, имеющие очень низкое значение ТКЧ [2]. Однако добротность этих сплавов не всегда удовлетворяет рабочим характеристикам современных гироскопов.

Цель работы. Целью настоящей работы является разработка режимов термомеханической обработки сплава 21НКМТ [3], обеспечивающих добротность не ниже 10^4 .

Структура и состав стали 21НКТ в состоянии поставки

Сплав 21НКТ относится к высокопрочной мартенситносталяющей стали, обладающей сочетанием высоких прочностных и пластических свойств, хорошей тепло- и хладостойкостью, сопротивлению хрупкому разрушению и размерной стабильностью при термообработке. Сталь характеризуется неограниченной прокаливаемостью, хорошей обработке резанием и отсутствием коробления и обезуглероживания при термической обработке. Благодаря высокому пределу упругости сталь 21НКТ имеет высокие вибрационные характеристики, что позволяет использовать её для изготовления резонаторов гироскопических устройств.

Микроструктура стали 21НКТ в состоянии поставки имеет глобулярный характер, со средним размером зерен около 30мкм (рис.1).

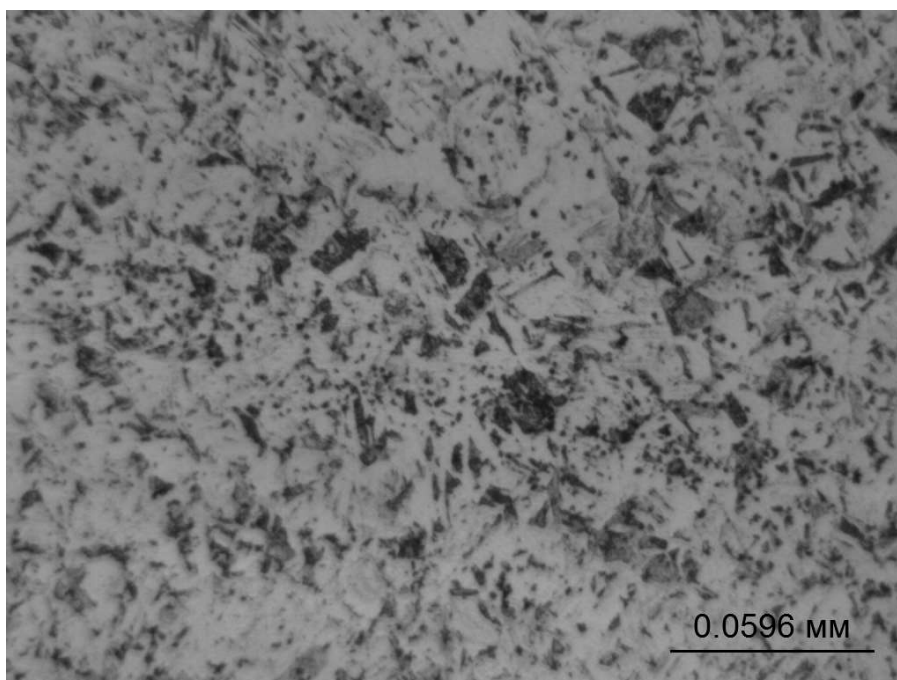


Рис. 1. Микроструктура стали 21НКТ в состоянии поставки

После травления при анализе микроструктуры обнаруживаются области с различной травимостью, которые обусловлены, по-видимому, неоднородно-

стью химического состава по сечению образца. Таким образом, в исходной микроструктуре наблюдаются: неметаллические включения; неоднородности макроструктуры по объему; неоднородность химического состава.

В этой связи были проведены дополнительные рентгеноструктурные и растровые электронно-микроскопические исследования элементного и фазового состава.

Результаты рентгеноструктурных исследований исходного (горячекатаного) состояния представлены на рисунке 2.

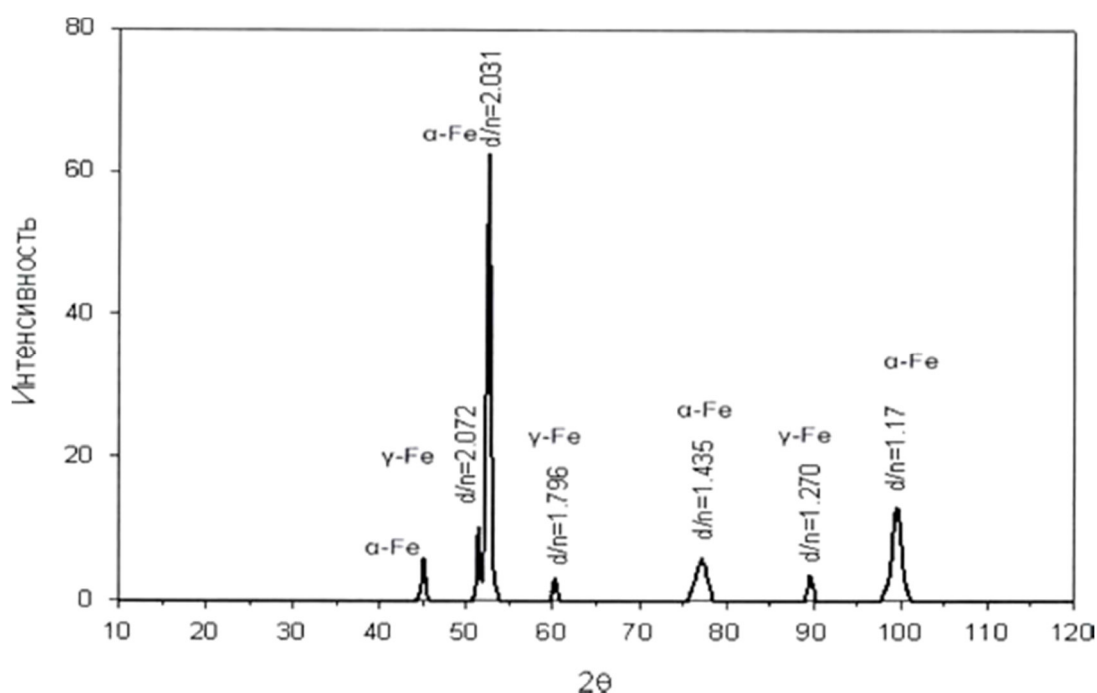


Рис. 2. Результаты рентгеновских исследований 21HKMT в состоянии поставки

На рентгенограмме в интервале углов (2θ) $51-54^\circ$ четко различаются два пика. Фазовый анализ показал, что эти пики принадлежат двум полиморфным модификациям – α и γ фазе. Также к α фазе относятся пики в интервале углов $76-78^\circ$ и $98-101^\circ$, а γ фазе в интервале $60-61^\circ$, $89-90^\circ$ и 45° . Объем аустенита незначителен и не превышает 10%.

Изучение химического состава методом микрорентгеновского анализа (рис. 3) показало, что имеет место не резко выраженная химическая неоднородность (табл. 1).

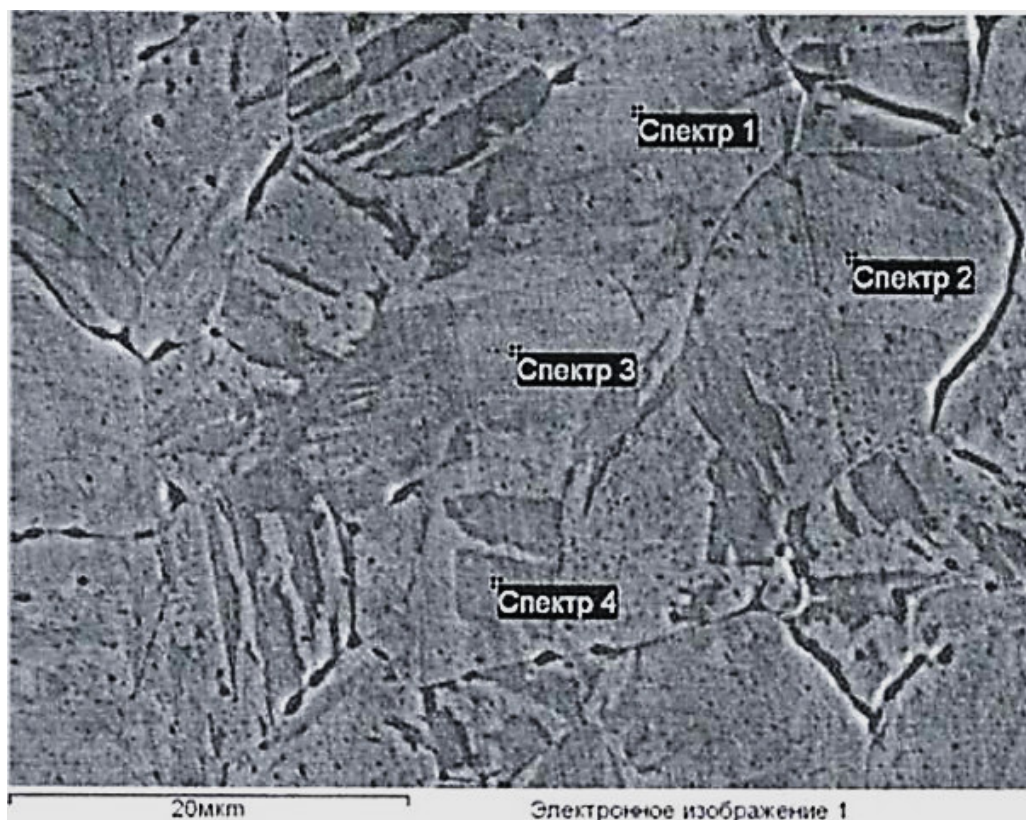


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры стали в растровом электронном микроскопе

Таблица 1

Результаты химического анализа исходного состояния (все результаты в весовых %)

Спектр	Ti	Fe	Co	Ni	Mo	Итог
Спектр 1	0.74	64.32	9.49	20.64	4.81	100.00
Спектр 2	0.79	64.00	9.47	20.76	4.98	100.00
Спектр 3	0.78	63.79	9.46	20.82	5.16	100.00
Спектр 4	0.80	63.82	9.38	21.02	4.98	100.00
Среднее	0.78	63.98	9.45	20.81	4.98	100.00
Станд. отклонение	0.03	0.25	0.05	0.16	0.14	

Анализ полученных спектров с частиц вторых фаз (рис. 4) выявил наличие в микроструктуре выделений карбидов типа (Ti, Mo) C, Mo₂C (спектр 1 и 2) и интерметаллидных фаз типа FeNi₃, Ni₃Ti, Fe₂Mo (спектр 3).

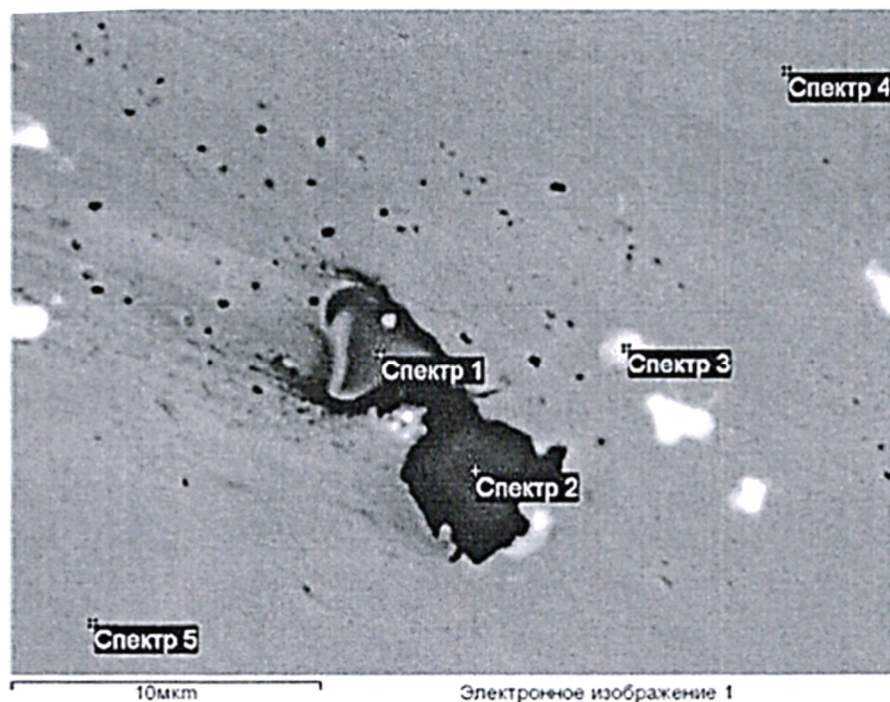


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение вторичных фаз в стали 21НКМТ на растровом электронном микроскопе

Результаты химического анализа вторичных фаз в стали 21НМКТ представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты химического анализа вторых фаз стали 21НКМТ (все результаты в весовых %)

Спектр	Ti	Fe	Co	Ni	Mo	Итог
Спектр 1	61.59	5.72	0.82	1.48	30.40	100.00
Спектр 2	63.64	3.15	0.50	0.79	31.92	100.00
Спектр 3	4.58	43.92	6.87	12.86	31.77	100.00
Спектр 4	0.66	63.65	9.48	21.40	4.82	100.00
Спектр 5	1.00	63.99	9.28	20.83	4.90	100.00
Среднее	26.29	36.09	5.39	11.47	20.76	100.00

Таким образом, как это видно из проведенных исследований сталь в исходном (горячекатаном) состоянии имеет средний размер зерна 14 мкм, количество неметаллических включений около 3%. В структуре присутствуют феррит

(мартенсит) и остаточный аустенит (около 10%). Химический анализ выявляет в структуре макро- и микронеоднородность. Сталь обладает сложным строением, которое не определяется одним только химическим составом.

Добротность в состоянии поставки не превышала $Q=20000$, а твердость равнялась 32 HRC. В качестве параметра вибрационных свойств стали использовался логарифмический декремент затухания изгибных колебаний свободно расположенного на двух опорах образца, выполненного в виде пластины.

Влияние различных режимов термообработки на структуру и свойства сплава

Выбор оптимальной температуры под закалку производился на основе результатов исследования микроструктуры и твердости после закалки с различной температуры.

Сплав был подвергнут различным режимам термической обработки:

1-й режим – нагрев до 950°C , выдержка 1 час, закалка в воду, обработка холодом (-65°C), старение при 575°C в течении 5 часов.

2-й режим – нагрев до 950°C , выдержка 1 час, закалка в воду, обработка холодом (-65°C), старение при 605°C в течении 5 часов.

3-й режим – нагрев до 950°C , выдержка 1 час, закалка в воду, обработка холодом (-65°C), всесторонняя деформация сжатием, старение при 605°C в течении 5 часов.

Структуры представлены на рисунке 5, 6, 7.

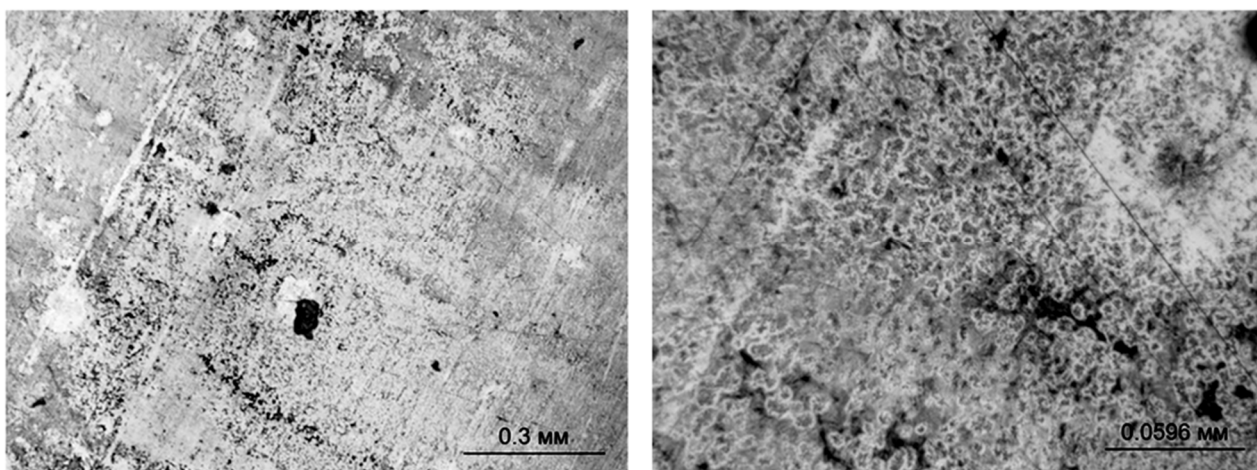


Рис. 5. Микроструктура сплава 21HKMT после ТО (1 режим)

После ТО в первом состоянии добротность образца имеет значение, равное $Q=20000$.

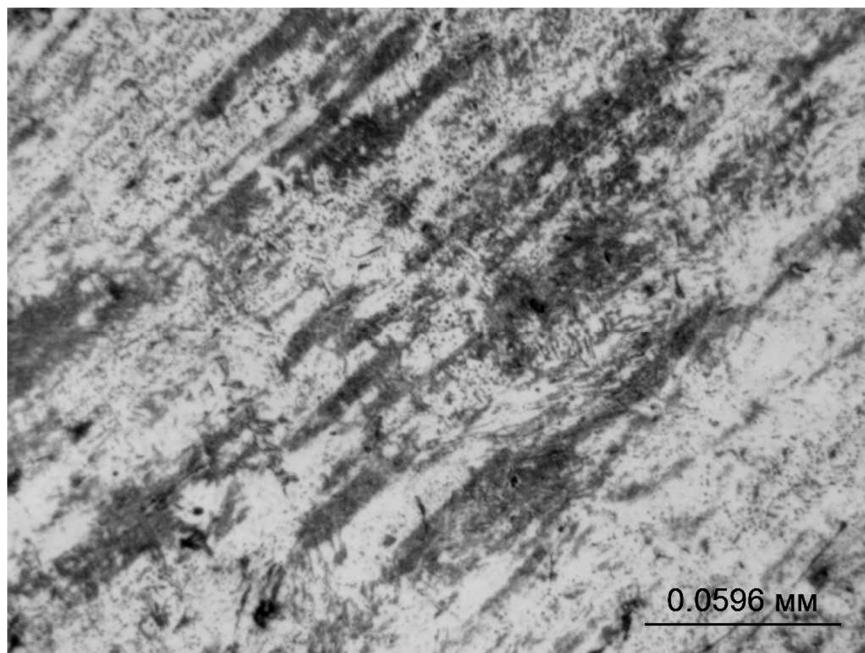


Рис. 6. Микроструктура сплава 21HKMT после режима 2



Рис. 7. Структура сплава 21HKMT: после обработки закалка + обработка холодом + всестороннее обжигание + старение
После третьего режима МТО добротность составила $Q=40000$

Рентгеноструктурный анализ после 3 режима ТМО представлен на рис. 8.

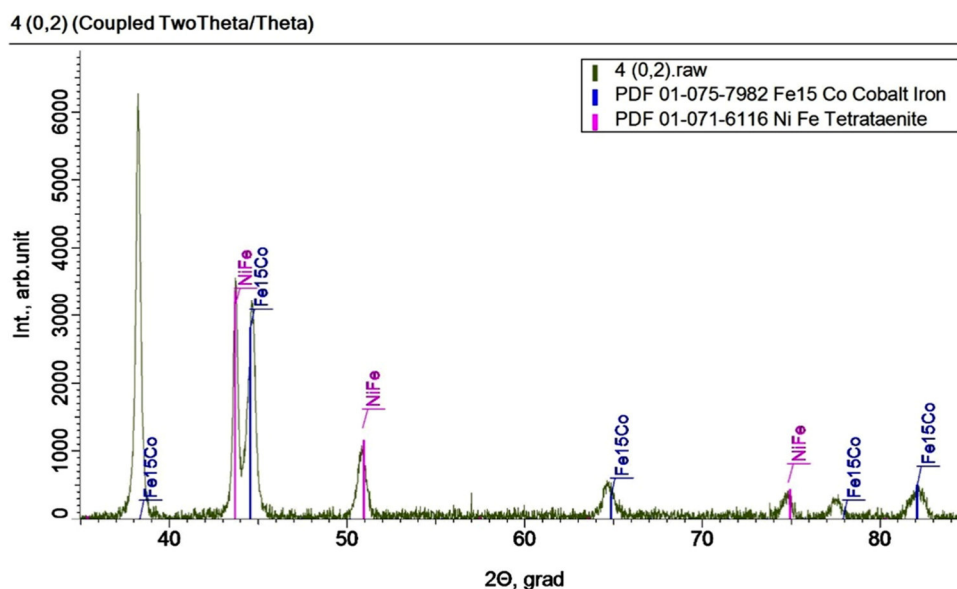


Рис. 8. Рентгеноструктурный анализ после 3 режима ТМО

Выводы. По результатам дифференциально-термического анализа установлено, что при отжиге в интервале температур 400-800 °С происходят процессы, связанные с выделением ревертированного аустенита и интерметаллидных частиц. Превращение обедненного никелем феррита в аустенит протекает при температурах выше 680°С и зависит от скорости нагрева.

В результате исследований найден оптимальный режим термообработки, состоящий в нагреве до 950°С, выдержке 1 час, закалке в воду, обработке холодом (- 65°С), всесторонней деформации сжатием и старении при 605°С в течении 5 часов. Структура представляет собой аустенит и речный мартенсит. Добротность термообработанных сплавов повысилась до Q=40000, а твердость до 40 HRC.

Список литературы

1. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах / Пер. с англ. Под ред. Э.М. Надгорного, Я.М. Соифера. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
2. Справочник. Прецизионные сплавы / под ред. Молотилова Б.В. Из-во: М. Металлургия, 1974. 448с.

3. <http://www.lasmet.ru/steel/mark.php?s=84>.

References

1. Novik A., Berri B. Anelastic Relaxation in Crystalline Solids/ Perevod pod. Red/ Nadgornogo E.M., Soifera Ja.M. M.: Atomisdat. 1975. 472 p.

2. Spravochnik. Prezesionnye splavy / pod red. Molotilova B.V. Is-vo. M. Metallurgiya, 1974. 448 p.

3. <http://www.lasmet.ru/steel/mark.php?s=84>.

Юрьев Владимир Александрович – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Жиляков Дмитрий Геннадьевич – заместитель директора по учебной и научной работе ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения» в г. Воронеж

Стрыгин Александр Иванович – ведущий инженер кафедры высшей математики и физико-математического моделирования Воронежского государственного технического университета

Клейменова Оксана Сергеевна - студентка Воронежского государственного технического университета, гр. бФМ 41

УДК 544.032.72

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ДЛИНЫ ВОЛНЫ ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ
«ВОДА-АЦЕТОНИТРИЛ»**

М.А. Преображенский¹, О.Б. Рудаков^{1}, Л.В. Рудакова²,
Р.Г. Черепахина¹*

¹Воронежский государственный технический университет

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

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

Российская Федерация, 394000, г. Воронеж, ул. Студенческая, 10

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

В статье рассмотрено влияние состава и длины волны излучения на оптические свойства бинарной системы «вода-ацетонитрил». Предложен эффективный алгоритм разделения стохастической и нестохастической компонент экспериментальных данных, основанный на локальном поведении эмпирического массива. Показано, что в области составов с мольной долей ацетонитрила больше 0.9 при длинах волн меньше 210 нм имеет место не только поглощение, но и рассеяние излучения, обусловленное нарушением гомогенности бинарной системы на наноуровне. Размеры неоднородностей, рассеивающих излучение, превышают длину его волны.

Ключевые слова: ацетонитрил, вода, бинарные жидкие системы, оптические свойства

**INFLUENCE OF COMPOSITION AND LENGTH OF RADIATION WAVE
ON OPTICAL PROPERTIES OF THE BINARY SYSTEM
«WATER-ACETONITRIL»**

M. A. Preobrazhenskiy¹ O. B. Rudakov^{1}, L. V. Rudakova²,
R.G. Cherepakhina¹*

*¹Voronezh State Technical University. Russian Federation,
394006, Voronezh, ul. 20-letiya Oktyabrya, 84*

*²Voronezh State Medical University. N. N. Burdenko, Russian Federation,
394000, Voronezh, ul. Studencheskaya str. 10*

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

The article considers the influence of the composition and wavelength of radiation on the optical properties of the binary system «water-acetonitrile». An effective algorithm for separating stochastic and non-stochastic components of experimental data based on the experimental behavior of the empirical array is proposed. It is shown that in the region of compositions with a molar fraction of acetonitrile greater than 0.9 at wavelengths less than 210 nm, not only absorption but also scattering of radiation occurs, due to the violation of the homogeneity of the binary system at the nanoscale. The sizes of inhomogeneities the scattering radiation exceeds the length of its wave.

Keywords: acetonitrile, water, binary liquid systems, optical properties

Методы спектрофотометрии – наиболее широко применяемые оптические методы при изучении различных физико-химических параметров гомогенных жидких систем [1-3]. Особый интерес привлекает применение спектрофотометров в качестве детектирующих устройств в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [4]. Спектрофотометрические детекторы, работающие в ультрафиолетовом и видимом диапазоне спектра (УФД и СФД) являются наиболее распространенными в аналитической практике. Смеси ацетонитрила с водой стали наиболее востребованными в качестве подвижных фаз в обращенно-фазовой ВЭЖХ [5]. Причем вариативность состава применяемых смесей варьирует в самых широких пределах – от чистого ацетонитрила, до его разбавленных водных растворов. Широко применяют также градиентный режим ВЭЖХ, в котором состав подвижной фазы в ходе хроматографирования меня-

ется по заданной программе, что позволяет оптимизировать факторы удерживания сорбатов. Ацетонитрил как модификатор гидрофильных подвижных фаз стал одним из основных среди органических растворителей по целому ряду физико-химических свойств. В частности большое значение имеет его низкий порог прозрачности в ультрафиолетовом свете – около 190 нм, что позволяет применять его в качестве аналитического растворителя в спектрофотометрии и в качестве компонента подвижной фазы при определении методом ВЭЖХ-УФД аналитов имеющих максимумы поглощения в коротковолновом диапазоне УФ-спектра (205-220 нм).

Большой интерес к спектрофотометрии определяется большим числом технических и технологических применений [6]. Особый интерес привлекает в последнее время медико-биологическое применение спектрометрических методов [7-9]. В работе [9] методом УФ-спектроскопии были измерены константы диссоциации структурно связанных типичных антипсихотических препаратов. Этот перечень может быть значительно расширен.

При взаимодействия веществ с электромагнитной волной наблюдаются, прежде всего, поглощение излучения и рассеяние (упругое и неупругое). Поглощение, как в гомогенных, так и в гетерогенных системах приводит к переходу энергии во внутреннюю энергию вещества, что приводит к уменьшению интенсивности излучения. Рассеяние излучения может возникнуть только при нарушении гомогенности системы. Нарушение гомогенности имеют место при смешивании различных нерастворимых друг в друге фаз – дисперсной фазы и дисперсной среды (аэрозоли, лиозоли и солидозоли различного генезиса). В этом случае рассеяние наблюдается эффект Тиндаля. Кроме того, даже в практически гомогенных системах, особенно при их получении, возможны флуктуации плотности, которые приводят к стохастическому нарушению гомогенности системы [10]. При этом фиксируется рассеяние Релея. Энергия излучения при рассеянии не переходит во внутреннюю энергию веществ, из-за чего полная интенсивность излучения не изменяется, а трансформируются лишь его поляризации и вектор. Большинство оптических приборов, используемых в хи-

мической практике, регистрируют не полную энергию излучения, а только ее часть, распространяющуюся в направлении импульса падающей волны [10]. При равномерном пространственном распределении неоднородностей рассеянное излучение является в основном изотропным, поэтому часть энергии вторичной волны не фиксируется оптикой прибора. Доля регистрируемой оптикой энергии излучения, уменьшается с увеличением толщины слоя вещества.

Несмотря на отличия физического механизма уменьшения фиксируемой энергии электромагнитной волны, зависимость интенсивности излучения от толщины слоя среды при поглощении и рассеянии совпадает и определяется законом Бугера

$$I = I_0 \exp(-\kappa \cdot l), \quad (1)$$

где I, I_0 – интенсивности прошедшего слой толщиной l и падающего излучения соответственно; κ – коэффициент ослабления излучения. Количественно поглощение излучения описывается безразмерной оптической плотностью, определяемой по формуле

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \kappa \cdot l. \quad (2)$$

Зависимости оптической плотности от толщины слоя, от состава среды (раствора) и от длины волны различаются. Коэффициент поглощения излучения бинарными разбавленными растворами в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера линейно зависит от молярных концентраций компонентов [10]

$$\kappa = n_1 \chi_1 + n_2 \chi_2, \quad (3)$$

где χ_1 и χ_2 – молярные показатели поглощения, а n_1 и n_2 – молярные концентрации компонентов. Показатели поглощения χ для идеальных растворов зави-

сят только от длины волны λ . Эта зависимость имеет резонансный характер. Положения резонансов обуславливаются собственными частотами колебаний диполей вещества. Увеличение концентрации приводит к появлению зависимости χ и от состава. Если наблюдается нелинейность этих зависимостей по концентрации, эти эффекты можно объяснить нарушением гомогенности бинарной системы на наноуровне [11].

В отличие от поглощения при рассеянии резонансы отсутствуют и коэффициент ослабления монотонно спадает с увеличением длины волны. В частности, при рассеянии на частицах, размеры которых намного меньше длины волны излучения λ (эффект Релеевского рассеяния) коэффициент k пропорционален λ^{-4} [10]. В общем случае рассеянная волна содержит несколько обертонов, веса и фазы которых хорошо описываются теорией Ми [18]. При рассеянии коэффициент ослабления излучения может резко и нелинейно возрасти в зоне малых концентраций рассеивающих центров [12]. Эта особенность рассеяния широко применяется в экспериментальной практике. Например, измерение этим методом минимальных концентраций рассеивающих центров используется в химии [13], фармацевтическом анализе [14], аналитическом контроле окружающей среды [15,16]. Большое число практических применений стимулировало значительный и постоянно возрастающий интерес к этой проблеме [17].

Целью настоящей работы явилось экспериментальное изучение зависимости оптической плотности бинарной смеси «вода-ацетонитрил» (РВА) от ее состава при разных длинах волн УФ-излучения. Полученные данные необходимы для интерпретации механизмов взаимодействия бинарных смесей с излучением. Задачей исследования стало выделение стохастических и детерминированных компонентов эмпирического массива оптических данных и регрессионное описание нестохастической части.

Описание экспериментальной методики

Регистрацию оптической плотности РВА в зависимости от молярной доли ацетонитрила проводили с шагом $\Delta n = 0,05$ в интервале $0,05 \leq n \leq 1$. В диапазоне составов $n < 0,05$ из-за наличия резкой нелинейной зависимости $D(n)$ шаг Δn меняли от $\Delta n = 0,002$ до $\Delta n = 0,01$. Диапазон длин волн УФ-излучения $190 \leq \lambda \leq 300$ нм. Нижняя граница интервала длин волн ограничивалась возможностями используемого спектрофотометра – Шимадзу UV-1800 (Япония), а верхняя граница – положением окна прозрачности раствора. Использовали ацетонитрил марки «особо чистый для ВЭЖХ» и воду бидистиллированную.

Выделение нестохастической части оптической плотности РВА от длины волны. Полученные экспериментальные данные подтверждают наличие заметного стохастического вклада в результаты оптических измерений. Построение регрессионного описания исследуемой системы требует выделения нестохастической части эмпирических данных. Для решения этой задачи может быть использован либо анализ локального поведения эмпирического массива данных, либо анализ всей совокупности полученных измерений как целого [19]. Выбор между этими алгоритмами определяется количеством выполненных измерений и точностью полученных эмпирических данных. Локальные алгоритмы имеют некоторые технические преимущества. Однако этот тип алгоритмов основан на предположении о локальной стационарности второй производной аппроксимируемой функции в окрестности каждой измеряемой точки [20]. Это требование вполне может быть осуществлено даже при наличии значительной стохастической составляющей, если имеются достаточно близкие экспериментальные данные. В этом случае вторая производная исследуемой функции практически не изменяется в интервале, включающем несколько соседних измерений. Так, при реализации плотности наблюдений, обеспечивающей стационарность второй производной для пяти экспериментальных точек, эффективным является «алгоритм сглаживания эмпирических данных при помощи четвертых разностей» [21]. Экспериментальное оборудование позволяет реализовать достаточную плотность наблюдений по длине волны, что определило выбор метода сглаживания эмпирических массивов. Типичный результат приме-

нения указанного алгоритма к результатам измерения зависимости оптической плотности РВА от длины волны приведен на рис. 1 и 2.

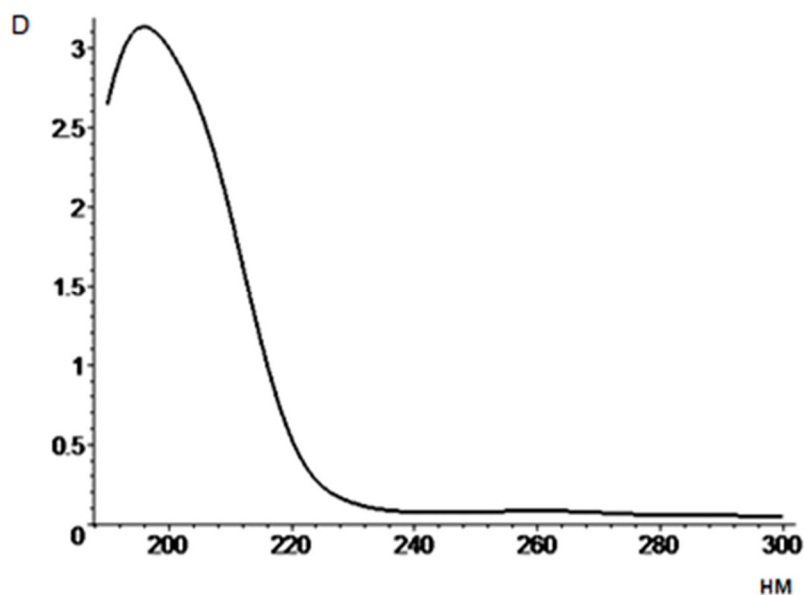


Рис. 1. Зависимость оптической плотности РВА, сглаженной методом четвертых разностей, при молярной концентрации ацетонитрила $n = 0,5$ от длины волны.

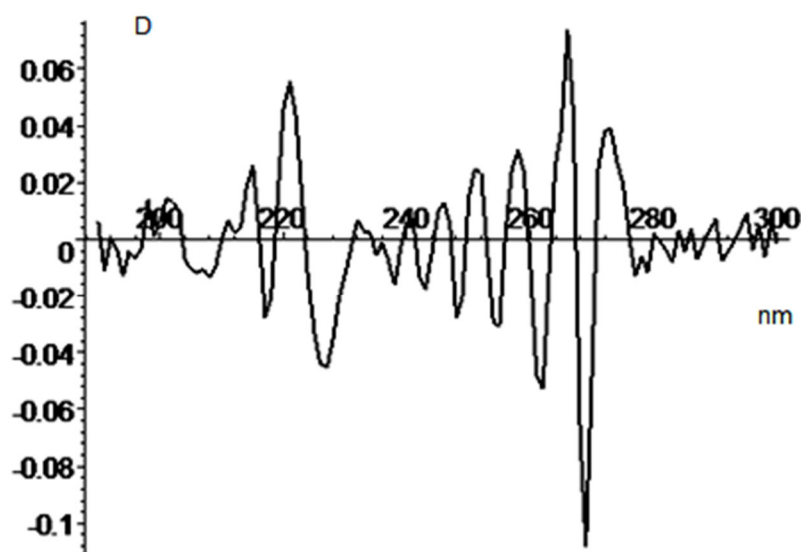


Рис. 2. Зависимость от длины волны стохастической компоненты оптической плотности РВА при молярной концентрации ацетонитрила $n = 0,5$.

Сравнение рис. 1 и 2 свидетельствует о том, что при малых оптических плотностях стохастическая и нестохастическая компоненты эмпирического массива имеют одинаковый порядок.

На первом этапе построения модели методом четвертых разностей для всех составов выделяли нестохастическую часть зависимости оптической плотности РВА от длины волны \tilde{D} . Результат приведен на рис. 3.

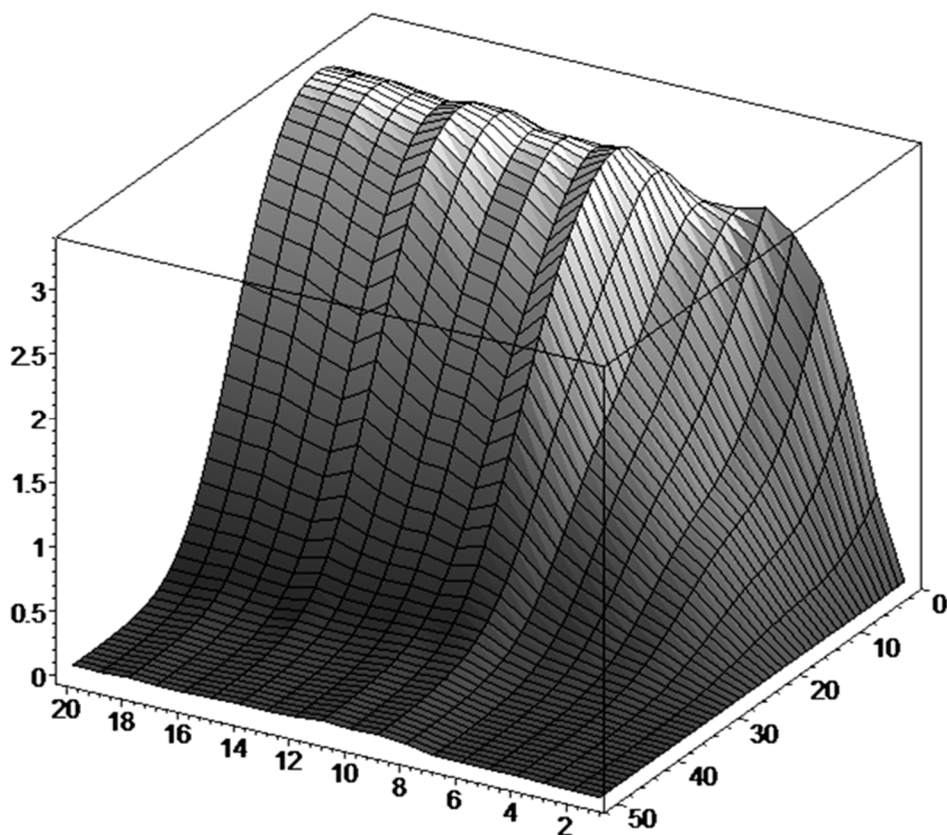


Рис. 3. Зависимость нестохастической компоненты оптической плотности РВА от длины волны (ось абсцисс) и молярной доли ацетонитрила (ось ординат)

На графике наглядно видна резкая нелинейность зависимости оптической плотности от состава при малой концентрации ацетонитрила, которая прослеживается при всех длинах волн вплоть до границы порога прозрачности раствора. Такое поведение оптической плотности нельзя объяснить только поглощением излучения, скорее всего оно характерно для эффекта рассеяния. Кроме того, рост концентрации ацетонитрила приводит к появлению максимума в зависимости оптической от длины волны λ .

Стохастический вклад в результаты эксперимента описывается среднеквадратичным отклонением результатов эксперимента от сглаженных значений, определяемым как

$$\sigma^2(n) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (D(n, \lambda_i) - \tilde{D}(n, \lambda_i))^2. \quad (4)$$

Здесь D и \tilde{D} – экспериментальное и слаженное значение оптической плотности РВА соответственно, N – число наблюдений при фиксированной концентрации. График зависимости среднеквадратичного отклонения σ от молярной концентрации ацетонитрила приведен на рис. 4. Наглядно видно качественное изменение вклада стохастических процессов в окрестности эквимольной концентрации.

Диапазон длин волн ограничен сверху положением окна прозрачности раствора. Для длин волн, имеющих значение $\lambda_0 > 240$ нм, оптическая плотность уже слабо зависит как от состава раствора, так и от длины волны, она по величине совпадает со стохастическим вкладом в экспериментальные данные.

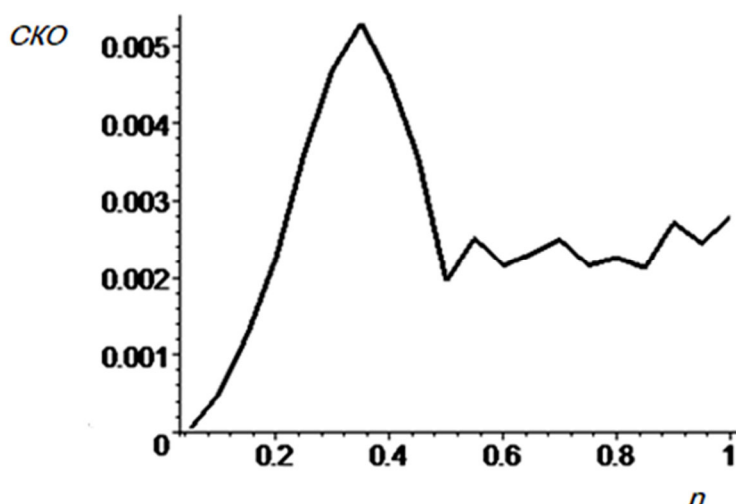


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичного отклонения результатов эксперимента от сглаженных значений от молярной концентрации ацетонитрила

Регрессионное описание нестохастической части эмпирического массива. Погрешность описания экспериментальных данных регрессией определяется базисом этой регрессии и точностью статистико-математических методов определения параметров предлагаемой модели. Алгоритмы построения оптимальных базисов регрессии, учитывающих специфику различных гомогенных физико-химических систем, детально представлены в работах [11, 23, 24]. Формирование базиса для каждой индивидуальной системы, требует детального

рассмотрения свойств ее симметрии. На практике чаще для математического описания характеристик физико-химических систем используется универсальный полиномиальный базис Редлиха-Кистера (БРК) [25, 26]. При эквидистантном распределении наблюдений область применимости такого базиса ограничена случаем гладких зависимостей. Из-за того, что полином высокой степени проявляет резкую зависимость от аргумента, увеличение степени полинома может приводить к значительному увеличению интегральной ошибки описания. Как показано в работе [21], полиномиальная аппроксимация равноотстоящих данных даже для гладкой функции может вообще расходиться. Сходимость аппроксимации БРК можно заметно улучшить при неэквидистантном распределении наблюдений. Оптимальным является набор наблюдений в точках, совпадающих с корнями полинома Чебышева. Для такого массива эмпирических данных погрешность интерполяции во всем исследуемом диапазоне имеет точную верхнюю границу. При увеличении числа измерений эта погрешность стремится к 0 [21]. Применение БРК при описании регрессии требует изменения положения точек наблюдения при изменении степени полинома. В таком подходе исследование свойств системы имеет итерационный алгоритм. При каждой итерации выполняется серия экспериментов при значениях параметров, определяемых на предыдущем шаге итерации. Итерации прекращаются при достижении необходимой (заданной) точности описания системы. Особенность выполнения физико-химических экспериментов, как правило, не позволяет пользоваться этим алгоритмом. Чаще всего выполняется лишь одна серия измерений в ограниченном числе равноотстоящих точек. В таком подходе необходимым является формулирование оптимального алгоритма регрессионного описания системы на БРК при эквидистантном распределении наблюдений. Решение этой задачи и является одной из целей настоящей работы.

В данном исследовании для математического описания зависимости нестохастической компоненты изменения оптической плотности РВА от длины волны излучения использовали полиномиальный базис типа:

$$D_R(n, \lambda) = \sum_{i=0}^k C_i(n) \lambda^i. \quad (5)$$

Коэффициенты $C_i(n)$ рассчитывали по методу наименьших квадратов (МНК), степени полиномов определяли из условия минимизации погрешностей регрессионного описания.

В табл. 1 представлены погрешности регрессионного описания (5) от степени полинома k при концентрации ацетонитрила $n=0,3$. Во 2-ой колонке дано СКО нестохастической компоненты эмпирического массива данных от его регрессионной модели, определяемое выражением

$$\sigma_R^2 = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (D_R(n, \lambda_i) - \tilde{D}(n, \lambda_i))^2.$$

В 3-й колонке представлено относительное СКО, определяемое выражением $\tilde{\sigma}_R^2 = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (1 - D_R(n, \lambda_i) / \tilde{D}(n, \lambda_i))^2$.

Таблица 1

Погрешности регрессионного описания оптической плотности от степени полинома (5).

k	σ_R	$\tilde{\sigma}_R$
2	0,035	0,30
3	0,031	0,12
4	0,047	0,35
5	0,028	0,18
6	0,028	0,19
7	0,029	0,19
8	0,031	0,33
9	0,030	0,47

Как видно из табл. 1 изменение степени полинома в интервале $2 \leq k \leq 7$ практически не сказывается на значениях абсолютной и относительной ошибки регрессионного описания. Дальнейшее увеличение степени k при неизменной абсолютной ошибке приводит к резкому росту относительной ошибки. Причиной этого явления является, как отмечено выше, резкая нелинейная зависимость полинома высокой степени от аргумента [21]. Этот можно наглядно проиллюстрировать рис. 5.

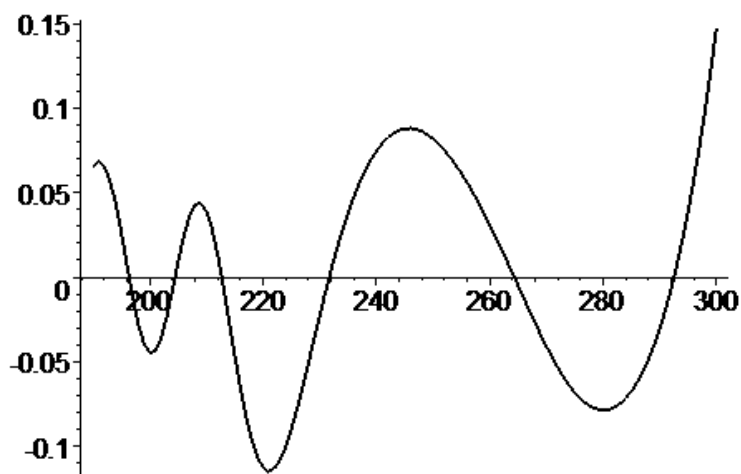


Рис. 5. Зависимость абсолютной ошибки аппроксимации оптической плотности $\delta(n, \lambda_i) = D_R(n, \lambda_i) - \tilde{D}(n, \lambda_i)$ полиномом 3-й степени (5) от длины волны излучения (λ) при молярной концентрации ацетонитрила $n=0,3$

Как видно из рис. 5, отличие наблюдаемой нестохастической компоненты оптической плотности $\tilde{D}(n, \lambda_i)$ от ее аппроксимации полиномом 3-й степени $D_R(n, \lambda_i)$ демонстрирует крутую зависимость от длины волны. Среднее значение абсолютной ошибки аппроксимации $\langle \delta(n, \lambda_i) \rangle$ имеет порядок 10^{-1} . В интервале длин волн $\lambda > 240$ нм тот же порядок имеет и оптическая плотность $\tilde{D}(n, \lambda_i)$, а значит, БРК полностью неадекватен исследуемой бинарной системе. Так, расчеты свидетельствуют о том, что на отрезке интервала $\lambda > 240$ нм кубическая аппроксимация (5) приводит к отрицательным значениям оптической плотности раствора, что не имеет физического смысла. С ростом степени полинома (5) интервал длин волн, в котором БРК адекватно описывает оптическую плотность, быстро сужается.

Таким образом, можно заключить, что БРК с фиксированной степенью полинома не позволяет адекватно описать весь интервал длин волн. Эта модель хорошо описывает эксперимент только в интервале $\lambda < 240$ нм, где погрешность кубической аппроксимации не превышает стохастической составляющей эмпирического массива. В тоже время при длинах волн $\lambda > 240$ нм погрешность

аппроксимации «зашкаливает», то есть, превышает не только стохастическую, но и нестохастическую компоненту.

Результаты и их обсуждение

Как показали расчеты, чтобы полностью описать нестохастическую часть эмпирического массива данных, необходимо разбиение экспериментальных данных на три части диапазона длин волн. Границы этих диапазонов и подходящие степени полинома приведены в табл. 2.

Коэффициенты полинома (5) удовлетворяют условию

$$C_i(n) = \alpha_i C_0(n); \quad i = 2 \dots k, \quad (6)$$

при начальном условии $\alpha_0 = 1$.

Таблица 2

Границы диапазонов длин волн и коэффициенты аппроксимации зависимости оптической плотности РВА от длины волны (нм) и молярной концентрации ацетонитрила.

Граница диапазона (нм)		k	$\alpha_1 \cdot 10^2$	$\alpha_2 \cdot 10^4$	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4
нижняя	верхняя								
190	210	2	-1	0,25	88,8	1105,8	-7113,3	9131,9	-3400,5
211	230	2	-0,875	0,192	23,0	520,6	230,9	-642,1	259,8
231	300	1	-0,275	--	0,0347	0,4537	0,5771	-1,956	1,1084

Коэффициенты α_i в уравнении (7) не зависят от состава бинарной смеси, поэтому выражение (5) принимает сепарабельный по составу и длине волны излучения вид:

$$D_R(n, \lambda) = C_0(n) \sum_{i=0}^k \alpha_i \lambda^i, \quad (7)$$

где множитель $C_0(n)$ зависит только от состава смеси, а сумма $\sum_{i=0}^k \alpha_i \lambda^i$ определяется только длиной волны. Коэффициенты α_i приведены в табл. 2. Зависимости множителей $C_0(n)$ от концентрации ацетонитрила показаны на рис. 6-8.

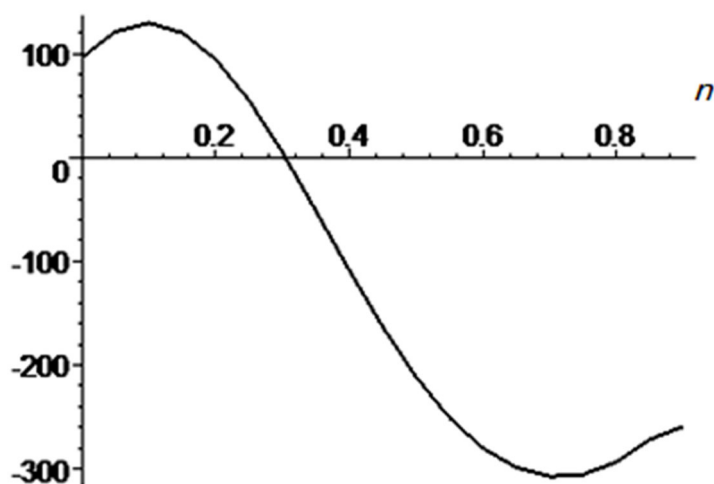


Рис. 6. Зависимость множителя $C_0(n)$ аппроксимации (8) оптической плотности от концентрации ацетонитрила в диапазоне длин волн $190 \leq \lambda \leq 210$ нм

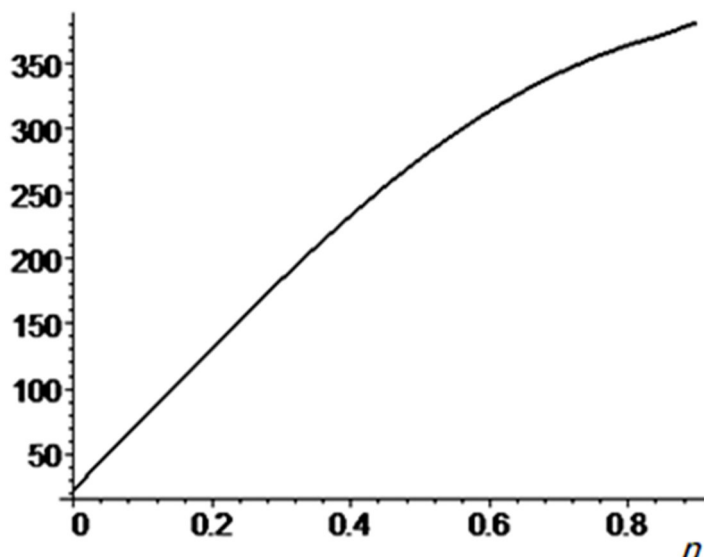


Рис. 7. Зависимость множителя $C_0(n)$ аппроксимации (8) оптической плотности от концентрации ацетонитрила в диапазоне длин волн $211 \leq \lambda \leq 230$ нм

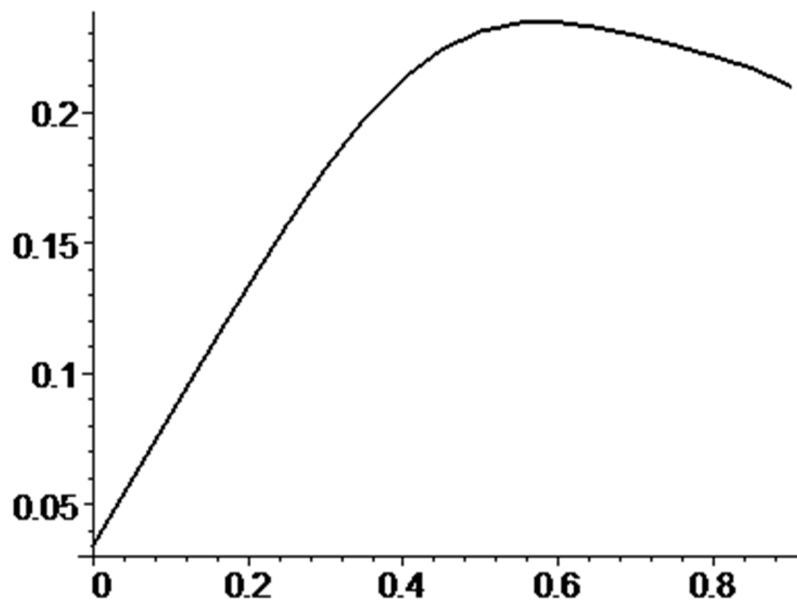


Рис. 8. Зависимость множителя $C_0(n)$ аппроксимации (8) оптической плотности от концентрации ацетонитрила в диапазоне длин волн $231 \leq \lambda \leq 300$ нм.

Гладкая зависимость множителей $C_0(n)$ от концентрации ацетонитрила позволяет описывать ее полиномом вида

$$C_i(n) = \sum_{j=1}^m \beta_j n^j, \quad (8)$$

где $m \leq 4$. Коэффициенты аппроксимации (8) приведены в табл. 2.

Подставляя полином (8) в выражение (7) получим зависимость нестochasticкой компоненты оптической плотности РВА от длины волны и концентрации ацетонитрила в виде

$$D_R(n, \lambda) = \left(\sum_{j=1}^4 \beta_j n^j \right) \cdot \left(\sum_{i=0}^k \alpha_i \lambda^i \right). \quad (9)$$

Коэффициенты представления (9) для трех интервалов длин волн приведены в табл. 2.

Выводы. Противоречие наблюдаемой зависимости оптической плотности от концентрации ацетонитрила в области малых значений n закону Бугера-Ламберта-Бера свидетельствует о том, что доминирующим механизмом в этом случае является рассеяние излучения. Немонотонная зависимость оптической плотности от длины волны свидетельствует о том, что рассеяние не является Релеевским. Следовательно, размеры неоднородностей рассеивающих излу-

ние превышают длину его волны. В противоположном пределе концентрированного раствора зависимость оптической плотности от концентрации ацетонитрила близка к линейной. Это свидетельствует о том, что доминирующим механизмом в этом случае является поглощение излучения. Эффективный алгоритм разделения стохастической и нестохастической компонент экспериментальных данных основывается на локальном поведении эмпирического массива. Базис Редлиха-Кистера с фиксированной степенью полинома не пригоден для регрессионного описания межмолекулярного взаимодействия в системе «вода-ацетонитрил» с достаточной для практических применений точностью во всем интервале длин волн. Построить полиномиальный базис регрессии, адекватный исследуемой системе, позволяет разбиение интервала длин волн излучения на три части. Такое разбиение позволяет построить модель сепарабельную по составу раствора и длине волны излучения. В этой модели полином, описывающий зависимость оптической плотности от длины волны имеет степень не выше второй. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации ацетонитрила описывается полиномом 4-ой степени. Такая 6-параметрическая модель полностью описывает нестохастическую часть экспериментальных данных в интервале длин волн $190 \leq \lambda \leq 300$ нм. Погрешность такого регрессионного описания равномерно меньше стохастических погрешностей эксперимента.

Список литературы

1. Uchida N., Yoshimura N., Takayana M. Variation of the Near-Infrared Spectrum of Water from Dissolved Salts // Journal of Solution Chemistry. 2015, V. 44, No 11, P. 2167-2178. DOI: 10.1007/s10953-015-0399-9.
2. Zhidkova M.N., Laurinavichyute V.K., Nelyubina Yu.V., Kotov V.Yu. Conductometric and UV-Visible Spectroscopic Studies on Association in Dilute Aqueous Solutions of $Dq_2Fe(CN)_6$ // Journal of Solution Chemistry. 2015, V. 44, No 6, P. 1240-1255. DOI: 10.1007/s10953-015-0336-y.

3. Ning Zhang, Quanbao Zhou, Xia Yin, Dewen Zeng. Trace Amounts of Aqueous Copper (II) Chloride Complexes in Hypersaline Solutions: Spectrophotometric and Thermodynamic Studies // *Journal of Solution Chemistry*. 2014, V. 43, No 2. P. 326-339. DOI: 10.1007/s10953-014-0129-8.
4. Sadek P.C. *The HPLC Solvent Guide*. 2nd Edition. John Wiley and Sons, Inc., 2002. 664 p.
5. Rudakov O.B., Rudakova L.V., Selemenev V.F. Acetonitrile as tops solvent for liquid chromatography and extraction // *Journal of analytical chromatography and spectroscopy*. 2018. V. 1, No 2. DOI:10.24294/jacs.v1i2.883.
6. Baer W.K., Perkins A.J., Grove E. L. *Developments in Applied Spectroscopy*. Selected papers from the Twentieth Annual Mid-America Spectroscopy Symposium, V. 8. Chicago, Illinois. May 12-15, 1968.
7. *Spectroscopy of biological molecules: modern trends* / Edited by P. Carmo-
na, R. Navarro and A. Hemanz. Spain. Springer-Science+Business Media, B.V. DOI:
10.1007/978-94-011-5622-6.
8. Guo-fei Zhu, Yu Wang , Jin Liu, et al. Interaction Between Ginkgolic Acid and Human Serum Albumin by Spectroscopy and Molecular Modeling Methods // *Journal of Solution Chemistry*. 2014, V. 43, No. 7, P. 1232-1249. DOI: 10.1007/s10953-014-0200-5.
9. Sanli N., Sanli S., Sızır U., et al. Determination of pK a Values of Cefdinir and Cefixime by LC and Spectrophotometric Methods and Their Analysis in Pharmaceutical Dosage Forms // *Chromatographia*. 2011, V. 73, No 11, P. 1171-1176. DOI: 10.1007/s10337-011-2013-7.
10. Ландсберг Г.С., *Оптика*. М.: Физматлит, 2003, 848 с.
11. Preobrazhensky M. A., Rudakov O.B. Invariant description of experimental isotherms of physicochemical properties for homogeneous systems // *Russian Chemical Bulletin*, 2014. V. 63, No. 3, P. 610-620. DOI: 10.1007/s11172-014-0482-1.
12. Born M., Wolf E. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 7th (expanded) ed. 2006. 859 p.

13. Davis E.J., Schweiger G. *The Airborne Microparticle Its Physics, Chemistry, Optics, and Transport Phenomena*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. 2002. 14 p. DOI: 10.1007/978-3-642-56152-8.
14. Ramakrishna M., Rajesh Babu D., Gengan R. M., et al. Green synthesis of gold nanoparticles using marine algae and evaluation of their catalytic activity // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2016, V.6, No 1, P. 1-13. DOI: 10.1007/s40097-015-0173-y.
15. Varenne F., Makky A., Gaucher-Delmas M., et al. Multimodal Dispersion of Nanoparticles: A Comprehensive Evaluation of Size Distribution with 9 Size Measurement Methods // *Pharmaceutical Research*. 2016, V. 33, No 5, P. 1220-1234. DOI: 10.1007/s11095-016-1867-7.
16. Moayeri Kashani M., Lai S. H., Ibrahim S., et al. Tracking the hydrodynamic behavior of fine sediment using particle image velocimetry // *Environmental Earth Sciences*. 2016, V. 75. No 676. DOI: 10.1007/s12665-015-5227-4.
17. Perrone M.R., Burlizzi P. Mediterranean aerosol typing by integrating three-wavelength lidar and sun photometer measurements // *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. V. 23, No. 14, P 14123-14146. DOI: 10.1007/s11356-016-6575-7.
18. Völker A. C., Vaccaro A., Cardinaux F. Advanced Light Scattering Techniques // *Soft Matter at Aqueous Interfaces*. 2015. V. 917. P. 389-412. DOI: 10.1007/978-3-319-24502-7_11.
19. Kerker M., Loebel E.M. *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* // *Physical Chemistry: A Series of Monographs*. 1969. V. 16. New-York San Francisco-London: Academic Press A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers. 661 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-404550-7.50002-6.
20. Schoenberg I.J., *Some Analytical Aspects of the Problem of Smoothing*, Courant Anniversary Volume. 1998. New York, Interscience Publishers. 674 p.
21. Anders V. *Fourier Analysis and Its Applications*. Series: Graduate Texts in Mathematics, Vol. 223. 2003 Springer-Verlag New York, Inc. (2003), 272 p. DOI: 10.1007/b97452.

22. Lanczos C. Applied Analysis. Prentice Hall, Inc., New Jersey, USA, 1956, 221 p.
23. Preobrazhenskii M.A., Rudakov O.B. Dependences between the boiling point of binary aqueous-organic mixtures and their composition // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2015. V. 89. No 1. P. 69-72. DOI: 10.1134/S0036024415010203.
24. Preobrazhenskii M.P., Rudakov O.B. A regression model for calculating the boiling point isobars of tetrachloromethane-based binary solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. V. 90. No 1. P. 109-112. DOI: 10.1134/S0036024415010203.
25. Grolier, J-P.E., Wormald, C.J., Fontaine, et al. Numerical data and functional relationships in science and technology. In: Keiahian, H.V., Landolt-Bornstein, (eds.) Heats of Mixing and Solutions. Springer. 2004. vol. 10. 58 p.
26. Richet P. The Physical Basis of Thermodynamics with Applications to Chemistry 2001. New York: Springer, Science+Business Media, Academic/Plenum Publishers. P. 313-350. DOI: 10.1007/978-1-4615-1237-0_13.

References

1. Uchida N., Yoshimura N., Takayana M. Variation of the Near-Infrared Spectrum of Water from Dissolved Salts // Journal of Solution Chemistry. 2015, V. 44, No 11, P. 2167-2178. DOI: 10.1007/s10953-015-0399-9.
2. Zhidkova M.N., Laurinavichyute V.K., Nelyubina Yu.V., Kotov V.Yu. Conductometric and UV-Visible Spectroscopic Studies on Association in Dilute Aqueous Solutions of $Dq_2Fe(CN)_6$ // Journal of Solution Chemistry. 2015, V. 44, No 6, P. 1240-1255. DOI: 10.1007/s10953-015-0336-y.
3. Ning Zhang, Quanbao Zhou, Xia Yin, Dewen Zeng. Trace Amounts of Aqueous Copper (II) Chloride Complexes in Hypersaline Solutions: Spectrophotometric and Thermodynamic Studies // Journal of Solution Chemistry. 2014, V. 43, No 2. P. 326-339. DOI: 10.1007/s10953-014-0129-8.

4. Sadek P.C. The HPLC Solvent Guide. 2nd Edition. John Wiley and Sons, Inc., 2002. 664 p.

5. Rudakov O.B., Rudakova L.V., Selemenev V.F. Acetonitrile as tops solvent for liquid chromatography and extraction // Journal of analytical chromatography and spectroscopy. 2018. V. 1, No 2. DOI:10.24294/jacs.v1i2.883.

6. Baer W.K., Perkins A.J., Grove E. L. Developments in Applied Spectroscopy. Selected papers from the Twentieth Annual Mid-America Spectroscopy Symposium, V. 8. Chicago, Illinois. May 12-15, 1968.

7. Spectroscopy of biological molecules: modern trends / Edited by P. Carmo-
na, R. Navarro and A. Hemanz. Spain. Springer-Science+Business Media, B.V. DOI:
10.1007/978-94-011-5622-6.

8. Guo-fei Zhu, Yu Wang , Jin Liu, et al. Interaction Between Ginkgolic Acid and Human Serum Albumin by Spectroscopy and Molecular Modeling Methods // Journal of Solution Chemistry. 2014, V. 43, No. 7, P. 1232-1249. DOI: 10.1007/s10953-014-0200-5.

9. Sanli N., Sanli S., Sızır U., et al. Determination of pK a Values of Cefdinir and Cefixime by LC and Spectrophotometric Methods and Their Analysis in Pharmaceutical Dosage Forms // Chromatographia. 2011, V. 73, No 11, P. 1171-1176. DOI: 10.1007/s10337-011-2013-7.

10. Landsberg G.S., Optics. M.: Fizmatlit, 2003, 848 p.

11. Preobrazhensky M. A., Rudakov O.B. Invariant description of experimental isotherms of physicochemical properties for homogeneous systems // Russian Chemical Bulletin, 2014. V. 63, No. 3, P. 610-620. DOI: 10.1007/s11172-014-0482-1.

12. Born M., Wolf E. Principles of Optics. Cambridge University Press, 7th (expanded) ed. 2006. 859 p.

13. Davis E.J., Schweiger G. The Airborne Microparticle Its Physics, Chemistry, Optics, and Transport Phenomena. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. 2002. 14 p. DOI: 10.1007/978-3-642-56152-8.

14. Ramakrishna M., Rajesh Babu D., Gengan R. M., et al. Green synthesis of gold nanoparticles using marine algae and evaluation of their catalytic activity //

Journal of Nanostructure in Chemistry. 2016, V.6, No 1, P. 1-13. DOI: 10.1007/s40097-015-0173-y.

15. Varenne F., Makky A., Gaucher-Delmas M., et al. Multimodal Dispersion of Nanoparticles: A Comprehensive Evaluation of Size Distribution with 9 Size Measurement Methods // *Pharmaceutical Research*. 2016, V. 33, No 5, P. 1220-1234. DOI: 10.1007/s11095-016-1867-7.

16. Moayeri Kashani M., Lai S. H., Ibrahim S., et al. Tracking the hydrodynamic behavior of fine sediment using particle image velocimetry // *Environmental Earth Sciences*. 2016, V. 75. No 676. DOI: 10.1007/s12665-015-5227-4.

17. Perrone M.R., Burlizzi P. Mediterranean aerosol typing by integrating three-wavelength lidar and sun photometer measurements // *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. V. 23, No. 14, P 14123-14146. DOI: 10.1007/s11356-016-6575-7.

18. Völker A. C., Vaccaro A., Cardinaux F. Advanced Light Scattering Techniques // *Soft Matter at Aqueous Interfaces*. 2015. V. 917. P. 389-412. DOI: 10.1007/978-3-319-24502-7_11.

19. Kerker M., Loebel E.M. The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation // *Physical Chemistry: A Series of Monographs*. 1969. V. 16. New-York San Francisco-London: Academic Press A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers. 661 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-404550-7.50002-6.

20. Schoenberg I.J., Some Analytical Aspects of the Problem of Smoothing, *Courant Anniversary Volume*. 1998. New York, Interscience Publishers. 674 p.

21. Anders V. *Fourier Analysis and Its Applications*. Series: Graduate Texts in Mathematics, Vol. 223. 2003 Springer-Verlag New York, Inc. (2003), 272 p. DOI: 10.1007/b97452.

22. Lanczos C. *Applied Analysis*. Prentice Hall, Inc., New Jersey, USA, 1956, 221 p.

23. Preobrazhenskii M.A., Rudakov O.B. Dependences between the boiling point of binary aqueous-organic mixtures and their composition // *Russian Journal of*

Physical Chemistry A. 2015. V. 89. No 1. P. 69-72. DOI: 10.1134/S0036024415010203.

24. Preobrazhenskii M.P., Rudakov O.B. A regression model for calculating the boiling point isobars of tetrachloromethane-based binary solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. V. 90. No 1. P. 109-112. DOI: 10.1134/S0036024415010203.

25. Grolier, J-P.E., Wormald, C.J., Fontaine, et al. Numerical data and functional relationships in science and technology. In: Keiahan, H.V., Landolt-Bornstein, (eds.) Heats of Mixing and Solutions. Springer. 2004. vol. 10. 58 p.

26. Richet P. The Physical Basis of Thermodynamics with Applications to Chemistry 2001. New York: Springer, Science+Business Media, Academic/Plenum Publishers. P. 313-350. DOI: 10.1007/978-1-4615-1237-0_13.

Преображенский Михаил Артемьевич – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики Воронежского государственного технического университета

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

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

Черпахина Раиса Георгиевна – магистрант, заведующий лабораторией кафедры физики Воронежского государственного технического университета

УДК 544.32:66.086

МАГНИТНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НЕФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Я.О. Шабловский

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

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

Дано аналитическое описание влияния статических магнитных полей на термодинамическое состояние неферромагнитных материалов. Получены выражения для магнитоиндуцированных приращений термодинамических функций. Показано, что магнитостатические воздействия могут повышать либо понижать температурный порог реакции, а также изменять знак её теплового эффекта и знак приращения энергии Гиббса реакционной смеси. Термодинамически запрещённая реакция может оказаться осуществимой при внесении реакционной смеси в электрическое либо магнитное поле, и наоборот, возможно электрическое либо магнитное подавление реакции. Выполнены расчёты, иллюстрирующие пути осуществления таких возможностей. Особое внимание уделено магнитной обработке воды. Показано, что известный эффект омагничивания водных систем представляет собой магнитоиндуцированное проявление феномена редких фёдоровских групп. При наличии магнитного поля кристаллохимически приоритетным является формирование CaCO_3 в арагонитовой модификации, которая при этом образуется не только в результате «первичной» кристаллизации, но и в результате рекристаллизации присутствующего в реакционной системе кальцита, что внешне проявляется как удаление уже существующей накипи.

Ключевые слова: неферромагнитные материалы, магнитостатическое поле, химическая активность, магнитная водоподготовка

MAGNETIC CONTROLLING CHEMICAL PROPERTIES OF NON-FERROMAGNETIC MATERIALS

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University, Belorussia

246746, Gomel, prosp. Oktiabria, 84,

Corresponding author: Shablovsky Ya.O., E-mail: ya.shablovsky@yandex.ru

The paper deals with static magnetic fields and provides analytical description of their effect on the reaction mixtures and on chemical processes in them. The expressions for magnetoinduced increments of characteristic thermodynamical functions are obtained. For individual components of a reaction mixture these increments are positive for paramagnetic substances and are negative for diamagnetic substances. The resulting increment of a thermodynamical function in a reaction can have any sign. This fact means that static magnetic fields can enhance or diminish reaction thresholds as well as change both the sign of the reaction thermal effect and the sign of the increment of the Gibbs energy of the reaction mixture. A thermodynamically forbidden reaction can turn out to be realizable when placing the reaction mixture in the static electric and magnetic field and vice versa electric and/or magnetic suppressing a reaction is possible. The former opportunity provides the possibility of implementing new ways of chemical synthesis. The latter opportunity provides stabilizing metastable and even unstable substances by static magnetic fields. We also carried out a series of calculations illustrating the new possibilities we mentioned. Special attention is paid to scale magnetic water treatment. It is shown that the effect of magnetized water systems is a magneto-induced display of the crystallochemical phenomenon of rare Fedorov groups. Magnetic field makes calcium carbonate to crystallize in the form of aragonite which is being formed not only as a result of primary crystallization but also not only as a result of recrystallizing calcite the latter being displayed as removing the previous scale.

Keywords: non-ferromagnetic materials, magnetostatic field, chemical activity, magnetic water treatment

Введение. Магнитное управление свойствами материалов может осуществляться тремя путями [1]: 1) индуцированием магнитохимических процессов; 2) воздействием переменного магнитного поля; 3) воздействием постоянного магнитного поля.

Магнитохимические процессы крайне специфичны и имеют ограниченную практическую применимость из-за сложностей технической реализации. Переменное магнитное поле, напротив, очень легко реализовать, однако эффект его воздействия, определяющийся поглощением энергии электромагнитного поля в веществе, по своей сущности мало отличается от «обычного» (термического) разогрева [2]. Предмет нашего исследования – влияние постоянного магнитного поля на химические свойства неферромагнитных материалов.

Эта проблема занимает в современном химическом материаловедении особое положение. Принципиальная возможность магнитного управления химическими свойствами неферромагнитных веществ была обоснована ещё в первой половине прошлого века [3]. Однако неудачно сделанный в работе [4] выбор объекта для экспериментальной проверки выводов [3] перечеркнул их, и в последующем применение магнитных воздействий в химико-технологической практике ограничивалось обработкой воды и водных растворов [5]. Такая обработка, в частности, позволяет эффективно управлять процессами гидратации и структурообразования цементных систем [6, 7], а также интенсифицировать очистку сточных вод [8]. Вместе с тем, попытки количественно оценить соответствующие магнитоиндуцированные эффекты в неферромагнитных средах неизменно приводят к парадоксальному выводу [9]: для достижения технически значимого результата требуются недостижимо сильные магнитные поля. В связи с этим сложилось мнение, что ощутимые магнитоиндуцированные эффекты возможны только в материалах со специфической структурной организацией [9].

Большинство труднообъяснимых магнитоиндуцированных эффектов наблюдалось в водных системах, которым, как известно [10], свойственны сложные и многообразные процессы структурообразования. Однако магнитное поле столь же существенно влияет на химические свойства веществ совершенно иной природы [3, 11], в том числе на реакционную способность азидов тяжёлых металлов [12], не отличающихся чрезмерно сложным строением. Это

побуждает согласиться с мнением [13] о необходимости уточнений и дополнений традиционной методики расчёта электромагнитных эффектов в веществе.

В следующих разделах нашей работы мы дадим количественную оценку влияния магнитостатического поля на химические свойства неферромагнитных материалов. Магнитоиндуцированные эффекты в органических системах были проанализированы в работе [14]. В настоящей работе исследовано влияние магнитостатического поля на неорганические вещества.

Теоретический анализ

Магнитное поле создаётся только движущимися зарядами, т. е. электрическими токами. В общем случае напряжённость магнитного поля определяется равенством [15]

$$\mathbf{h} = \frac{1}{4\pi} \int_{\nu} \frac{[\mathbf{J} \times \mathbf{r}]}{r^3} d\nu,$$

где \mathbf{J} – вектор плотности тока, создающего магнитное поле. Согласно общепринятым представлениям, воздействие магнитного поля на вещество заключается в упорядочении молекулярных токов – движений заряда внутри ионов и молекул. Результатом такого упорядочения является намагничивание вещества, создаваемое суперпозицией его молекулярных токов.

Намагничивание характеризуется вектором намагничения \mathcal{M} – магнитным моментом единицы объёма. Намагничивание не сопровождается совершением работы, поэтому термодинамический результат воздействия магнитного поля на вещество будет определяться величиной потенциальной функции системы молекулярных токов в магнитном поле. Для произвольной системы токов такая функция выражается равенством [15]

$$U_m = - \frac{1}{8\pi} \int_{\nu} \mathcal{A} \mathbf{J} d\nu, \quad (1)$$

где v – объём образца. Чтобы найти векторный потенциал

$$\mathcal{A} = \int_v \frac{[\mathcal{M} \times \mathbf{r}]}{r^3} d\upsilon$$

поля молекулярных токов, воспользуемся тем, что

$$\frac{[\mathcal{M} \times \mathbf{r}]}{r^3} = -[\mathcal{M} \times \nabla r^{-1}] = [\nabla \times (r^{-1} \mathcal{M})] - r^{-1}[\nabla \times \mathcal{M}], \quad (2)$$

$$\mathfrak{I} \equiv \int_v [\nabla \times (r^{-1} \mathcal{M})] d\upsilon = \int_{\Omega} \frac{[\ell \times \mathcal{M}]}{r} d\Omega.$$

Рассечём трёхмерную область объёма v на плоскопараллельные слои, перпендикулярные координатной оси OX , тем самым заменив в выражении для вспомогательной величины \mathfrak{I} интегрирование по поверхности Ω интегрированием по боковым поверхностям этих слоёв. Без ограничения общности можно считать, что вектор \mathcal{M} сонаправлен координатной оси OZ . Тогда в выражениях для компонент вектора $\mathcal{N} = [\ell \times \mathcal{M}]$ будем иметь $\ell_x = 0$, $\mathcal{M}_x = \mathcal{M}_y = 0$, вследствие чего $\mathcal{N}_y = \mathcal{N}_z = 0$.

В предельном случае бесконечно тонких плоскопараллельных слоёв интегрирование по боковой поверхности слоя сведётся к циркуляции вектора $r^{-1} \mathcal{N}$ по соответствующему замкнутому контуру. По теореме Стокса такая циркуляция равна потоку ротора этого вектора через поверхность, опирающуюся на контур. Непосредственное вычисление позволяет убедиться, что указанный поток тождественно равен нулю, т.е. $\mathfrak{I} \equiv 0$. Тогда с учётом (2) будем иметь

$$\mathcal{A} = - \int_v \frac{[\nabla \times \mathcal{M}]}{r} d\upsilon.$$

В общем случае векторный потенциал произвольной системы токов, характеризующейся вектором плотности \mathbf{J} , определяется равенством

$$\mathcal{A} = \frac{1}{4\pi} \int_{\nu} \frac{\mathbf{J}}{r} d\nu,$$

следовательно, вектор плотности молекулярных токов

$$\mathbf{j} = -4\pi [\nabla \times \mathcal{M}]. \quad (3)$$

С учётом (3) выражение (1) приобретает вид

$$U_m = \frac{1}{2} \int_{\nu} (\mathcal{A} \cdot [\nabla \times \mathcal{M}]) d\nu. \quad (4)$$

Примем во внимание соотношения

$$\mathcal{A} \cdot [\nabla \times \mathcal{M}] = \mathcal{M} \cdot [\nabla \times \mathcal{A}] + \nabla \cdot [\mathcal{M} \times \mathcal{A}], \quad \mathbf{h} = [\nabla \times \mathcal{A}].$$

Применив теорему Гаусса для перехода от объёмного интеграла к поверхностному, вместо (4) получим:

$$U_m = \frac{1}{2} \int_{\nu} \mathcal{M} \mathbf{h} d\nu + \frac{1}{2} \int_{\Omega} [\mathcal{M} \times \mathcal{A}]_n d\Omega.$$

Во втором слагаемом данного равенства имеем выражение для потока вектора $[\mathcal{M} \times \mathcal{A}]$ через поверхность Ω . Величину этого потока легко определить, воспользовавшись тем, что в общем случае поток произвольного вектора \mathbf{a}

$$\int_{\Omega} a_n d\Omega = \int_{\Omega} a_x dydz + a_y dxdz + a_z dydx.$$

Если, как и ранее, направить вектор \mathcal{M} вдоль координатной оси OZ , то в такой системе координат вектор $[\mathcal{M} \times \mathcal{A}]$ будет располагаться в плоскости XU . Это означает, что $\int_{\Omega} [\mathcal{M} \times \mathcal{A}]_n d\Omega = 0$. Следовательно, воздействие магнитного поля напряжённостью h на образец вещества объёмом v изменяет его внутреннюю энергию U на величину

$$\Delta_m U = \frac{1}{2} \int_v \mathcal{M} h dv.$$

Для однородного вещества $\mathcal{M} = \chi h$, где χ – магнитная восприимчивость. Следовательно, для одного моля вещества

$$\Delta_m U = \frac{\chi h^2 V}{2}, \quad (5)$$

где V – молярный объём.

Влияние магнитостатического поля на реакционную способность

Воздействие магнитостатического поля на образец вещества вызывает соответствующее магнитострикционное изменение его объёма: при $h \neq 0$

$$U = U_0 + \Delta_m U,$$

где U_0 – молярная внутренняя энергия вещества в отсутствие поля. Следовательно, давление p , отвечающее состоянию вещества, изменённому воздействием поля, с учётом (5) определится равенством

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = p_0 - p_m, \quad (6)$$

где

$$p_m = \frac{\chi h^2}{2} \quad (7)$$

– магнитоэлектрическое давление, S – молярная энтропия. Поскольку внешнее давление p_0 , создаваемое окружающей образцы средой, неизменно ($p = p_0$ при $h = 0$), из (6) следует, что воздействие магнитоэлектрического поля на вещество термодинамически эквивалентно воздействию добавочного давления p_m .

Рассмотрим вытекающее из (6) и (7) равенство

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h = -\frac{h^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_h,$$

где T – температура. У ферромагнитных материалов температурная зависимость магнитной восприимчивости проявляется только в области сверхнизких температур. Вне этой области $(\partial \chi / \partial T)_h \approx 0$, так что $(\partial p / \partial T)_h \approx 0$. Поскольку

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_h = -\left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_T / \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_p,$$

имеем $(\partial T / \partial h)_p \rightarrow \infty$ либо $(\partial p / \partial h)_T \rightarrow 0$. Первая из указанных формальных возможностей исключена в силу общего термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_p = \frac{T}{C_h} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T \right] < \infty,$$

где C_h – молярная теплоёмкость при $h = \text{const}$. Следовательно,

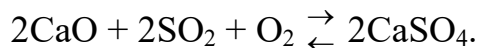
$$\left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \rightarrow 0,$$

где F – молярная свободная энергия. Это означает, что магнитостатическое поле не изменяет свободную энергию неферромагнитного вещества. Поскольку $F = U - TS$, приращения молярной энтропии S , молярной энтальпии $H = U + pV$ и молярной энергии Гиббса $G = F + pV$, вызванные воздействием магнитостатического поля, выражаются равенствами

$$\Delta_m S = \frac{V\chi h^2}{2T}; \quad \Delta_m H = 2p_m V; \quad \Delta_m G = p_m V. \quad (8)$$

Из формул (8) вытекает, что суммарное приращение термодинамической функции в результате химической реакции может оказаться как положительным, так и отрицательным, т.е. магнитостатические воздействия могут изменять знак теплового эффекта реакции, а также знак приращения энергии Гиббса реакционной смеси, тем самым смещая химическое равновесие.

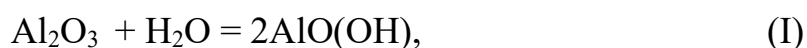
Наглядным примером может служить обратимый процесс

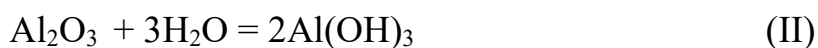


При умеренных температурах это равновесие смещено вправо. При $T > 1723^\circ \text{K}$ инициируется обратный процесс (термолиз сульфата кальция), который, однако, легко подавить воздействием магнитостатического поля благодаря сильному парамагнетизму кислорода.

Из формул (8) также следует, что в зависимости от соотношения магнитных характеристик компонентов реакционной смеси температурный порог реакции повышается либо понижается, так что при внесении реакционной смеси в магнитостатическое поле происходит магнитное подавление реакции либо наоборот, термодинамически запрещённая реакция становится возможной.

В свете сказанного показательное взаимодействие оксида алюминия с водой. В обычных условиях реакции

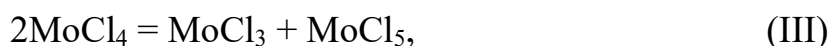




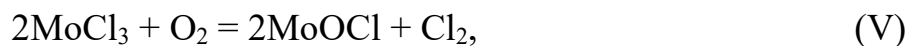
не протекают, т.к. являются термодинамически запрещёнными: соответствующие этим реакциям величины $(\Delta G)_{\Sigma}$ суммарного приращения энергии Гиббса реакционной смеси положительны^{*)}. Однако поскольку в данном случае избытки $(\Delta G)_{\Sigma}$ чрезвычайно малы и сопоставимы с величиной погрешности определения молярной энергии Гиббса для отдельных компонентов реакционной смеси, взаимодействие оксида алюминия с водой очень легко индуцировать даже весьма слабыми магнитными полями, что и было недавно обнаружено [18].

Реакции (I) и (II) иллюстрируют возможность усиления химической коррозии в постоянном магнитном поле. Наряду с этим, на некоторые коррозионные процессы магнитостатическое поле оказывает противоположное (подавляющее) действие. Примером может служить инактивация марганца по отношению к галогенам. Проведённый нами расчёт по формулам (8) показал, что фторирование, хлорирование, бромирование и йодирование марганца будут подавлены магнитостатическим полем при $h > 12,57 \text{ кЭ}$, $h > 7,98 \text{ кЭ}$, $h > 7,44 \text{ кЭ}$ и $h > 6,15 \text{ кЭ}$ соответственно.

В завершение данного раздела особо отметим возможность использования магнитостатического поля для стабилизации неустойчивых продуктов реакции при синтезе неорганических материалов. В качестве иллюстрации рассмотрим реакции получения хлорида молибдена(III):



Хорошо известно, что MoCl_3 неустойчив: при стандартных условиях он окисляется кислородом воздуха



^{*)} Здесь и далее при расчётах использованы справочные данные [16, 17]; во всех случаях, кроме особо оговоренных, подразумеваются стандартные условия.

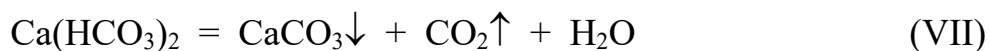
а при нагревании разлагается



Наши расчёты показали, что для протекания реакций (III) и (IV) необходимо воздействие магнитостатического поля, имеющего напряжённость $h > 5,62$ кЭ и $h > 14,16$ кЭ соответственно. В то же время, для подавления нежелательных процессов (V) и (VI) достаточно воздействия магнитостатического поля, имеющего напряжённость $h > 3,87$ кЭ. Указанная величина меньше пороговых значений напряжённости магнитного поля, индуцирующей реакции (III) и (IV), благодаря чему образующийся в ходе этих реакций MoCl_3 будет оставаться стабильным на всём протяжении действия магнитного поля на реакционную смесь.

Магнитная обработка воды

Как уже отмечалось во Введении, из неферромагнитных сред, подвергаемых магнитным воздействиям, наибольшее практическое значение имеют водные системы. Технологические характеристики воды в значительной степени определяются её карбонатной жёсткостью, чувствительной к воздействиям магнитного поля. Физико-химическая сущность магнитной водоподготовки хорошо известна [5]: при $h \neq 0$ образующийся в ходе реакции



карбонат кальция кристаллизуется не в форме кальцита, образующего плотную и трудноудаляемую накипь, а в форме арагонита, остающегося во взвешенном состоянии либо образующего легкоудаляемые отложения. В то же время, причина, по которой магнитное поле столь радикально меняет ход кристаллизации CaCO_3 , до настоящего времени не выявлена. Проанализируем её.

Термодинамически запрещённая при стандартных условиях реакция (VII) становится возможной при $T > 343^\circ \text{ К}$. При этом образование арагонита остаётся термодинамически запрещённым, и CaCO_3 осаждается в форме кальцита. Однако "запрещающий" образование арагонита избыток $(\Delta G)_\Sigma$ весьма мал ($1 \div 2$ кДж/моль) и легко компенсируется воздействием магнитного поля {ср. обсуждение реакций (I) и (II)}. В условиях, когда благодаря магнитному воздействию термодинамически разрешено образование обеих структурных модификаций CaCO_3 , определяющим фактором становится феномен редких фёдоровских групп.

Речь идёт о выраженной неравномерности распределения кристаллических структур по группам пространственной симметрии. Хорошо известно, что поддержание кристаллического порядка в структуре вещества обеспечивается симметрией межатомных взаимодействий, предопределяющей симметрию расположения атомных центров, т.е. пространственную симметрию этой структуры. Поскольку формирующаяся при кристаллизации структура должна соответствовать какой-либо из групп пространственной симметрии (фёдоровских групп),*) вариативность кристаллических структур определяют кристаллохимические барьеры – ограничения возможностей выбора положений структурных единиц в кристаллической решётке, накладываемые фёдоровской группой этой решётки.

Кристаллохимические барьеры диктуют «структурные предпочтения» кристаллизующихся фаз и тем самым обуславливают феномен редких фёдоровских групп – существование редких («малозаселённых») групп, воплощённых лишь в единичных кристаллических структурах. Эта кристаллохимическая проблема потребовала отдельного исследования [20], результаты которого позволили оценить взаимное соотношение частотностей реализации структур арагонита (пр.гр. $Pnma$) и кальцита (пр.гр. $R\bar{3}c$). Наши расчёты показали, что вероятности реализации такой симметрии в кристаллических структурах находят-

*) Имеются основания полагать, что это требование является универсальным и распространяется не только на «обычную» кристаллизацию, но и на формирование нанокристаллических структур [19].

ся в соотношении $R_{\text{пма}}: R_{\text{Зс}} = 26.42 : 1$. Это означает, что в отсутствие термодинамического запрета на формирование структуры арагонита такая структура является кристаллохимически приоритетной. Вследствие этого при $h \neq 0$ вместо кальцита в жёсткой воде кристаллизуется арагонит, который благодаря приоритетности его структуры образуется не только как «первичный» кристаллизант {т.е. непосредственно из водного раствора согласно уравнению (VII)}, но и в результате рекристаллизации присутствующего в реакционной системе кальцита, что внешне проявляется как удаление уже существующей накипи.

Выводы. Суммарное индуцированное приращение термодинамической функции в результате реакции может оказаться как положительным, так и отрицательным, т. е. магнитостатические воздействия могут изменять знак теплового эффекта реакции, а также знак приращения энергии Гиббса реакционной смеси, тем самым смещая химическое равновесие. В зависимости от соотношения магнитных характеристик компонентов реакционной смеси температурный порог реакции повышается либо понижается, так что при внесении реакционной смеси в магнитостатическое поле происходит магнитное подавление реакции либо наоборот термодинамически запрещённая реакция становится возможной. Это позволяет использовать магнитостатическое поле, во-первых, для стабилизации неустойчивых продуктов реакции при синтезе материалов, а во-вторых, для их синтеза альтернативными путями.

Известный эффект омагничивания водных систем представляет собой магнитоиндуцированное проявление кристаллохимического феномена редких фёдоровских групп. При наличии магнитного поля кристаллохимически приоритетным является формирование CaCO_3 в арагонитовой модификации, которая при этом образуется не только в результате «первичной» кристаллизации, но и в результате рекристаллизации присутствующего в реакционной системе кальцита, что внешне проявляется как удаление уже существующей накипи.

Список литературы

1. Роль магнитной обработки воды в управлении процессами гидратации и структурообразования цементных систем / В.Н. Сафронов [и др.] // Вестник Томского архитектурно-строительного университета. 2014. № 4. С. 135-148.
2. Makul N. Microwave heating on cement-pozzolan pastes // Journal of Research and Applications in Mechanical Engineering. 2013. V. 1, № 3. P. 9-14.
3. Bhatnagar S.S., Mathur R.N., Kapur R.N. The effects of magnetic field on certain chemical reactions // Philosoph. Magazine. 1929. V. 8, № 7. P. 457-473.
4. Kornfeld G., Klingler E. Die Kinetik der Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ bei geringen Drucken und unter der Wirkung eines starken Magnetfeldes // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1929. Bd. 4B, № 1. S. 37-66.
5. Alabi A., Chiesa M., Garlisi C., Palmisano G. Advances in anti-scale magnetic water treatment // Environmental Science: Water Research & Technology. 2015. Vol. 1, № 4. P. 408-425.
6. Магнитное поле как фактор управления свойствами и структурой цементных систем. Часть II. Структурные характеристики минералов в ранние сроки твердения цементного камня при использовании магнитно-активированной воды затворения / Ю.А. Абзаев [и др.] // Вестник Томского архитектурно-строительного университета. 2015. № 4. С. 150-159.
7. Комбинированная обработка жидкости затворения цементных систем / Ю.С. Саркисов [и др.] // Вестник Томского архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20, № 2. С. 163-170.
8. Давыдова Е.Г. Анализ качества природной воды водоёма, находящегося вблизи рудодобывающего предприятия // Научный журнал строительства и архитектуры. 2018. № 1 (49). С. 37-45.
9. Магнитное поле как фактор управления свойствами и структурой цементных систем. Часть I. Теоретические предпосылки влияния магнитного поля на физико-химические процессы / Н.П. Горленко [и др.] // Вестник Томского архитектурно-строительного университета. 2015. № 3. С. 134-150.
10. Верещагин А.Л., Захарьева Ю.И. Структурирование воды наноконцентрациями дикарбоновых кислот // Химия, физика и механика материалов. 2018. № 4 (19). С. 168-181.

11. Rodgers C.T. Magnetic field effects in chemical systems // *Pure & Applied Chemistry*. 2009. V. 81, № 1. P. 19-43.
12. Крашенинин В.И., Кузьмина Л.В., Дорохов М.А., Храменко В.Е. Реакционная способность кристаллов азидов серебра в постоянном и переменном магнитных полях // *Материаловедение*. 2005. № 1. С. 14-18.
13. Павлов Б.Л., Никишина А.И., Давыдова Е.Г. Двухкомпонентная модель вырожденного идеального электронного газа // *Химия, физика и механика материалов*. 2016. № 2 (13). С 100-108.
14. Пивоварова Н.А. Технологические аспекты выбора параметров магнитного активирования углеводородных систем // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2004. Т. 47, № 9. С. 142-146.
15. Lungu R. Thermodynamics of Electric and Magnetic Systems // *Trends in Electromagnetism – From Fundamentals to Applications*. Ed. by V. Barsan & R. Lungu. Bucharest: InTech, 2016. P. 113-152.
16. Handbook of chemistry and physics / Ed.: D.R. Lide. – 90th ed. – New York: CRC Press LLC, 2010. 2758 p.
17. Speight J. Lange's Handbook of Chemistry. N.Y.: McGraw-Hill Education, 2017. 1291 p.
18. Коржов А.В., Рябухин А.Г. Влияние электрического и магнитного полей на коррозию алюминиевых оболочек силовых кабелей // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия*. 2013. Т. 5, № 1. С. 40-46.
19. Небольсин В.А. О некоторых размерных эффектах в процессах роста нитевидных нанокристаллов // *Химия, физика и механика материалов*. 2017. № 2 (15). С. 33-76.
20. Шабловский Я.О. Редкие фёдоровские группы в структурной минералогии // *Минералогия*. 2019. Т. 5, № 2. С. 3-9.

References

1. Safronov V.N., Gorlenko N.P., Sarkisov Ju.S., Abzaev Ju.A., Kugaevskaja S.N. [The role of magnetic water processing for controlling hydration and structure

forming in cement systems]. Journal of construction and architecture, 2014, no. 4, P. 135-148. (in Russian).

2. Makul N. Microwave heating on cement-pozzolan pastes // Journal of Research and Applications in Mechanical Engineering. 2013. vol. 1, no. 3. P. 9-14.

3. Bhatnagar S.S., Mathur R.N., Kapur R.N. The effects of magnetic field on certain chemical reactions // Philosoph. Magazine. 1929. vol. 8, no. 7. P. 457-473.

4. Kornfeld G., Klingler E. Die Kinetik der Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ bei geringen Drucken und unter der Wirkung eines starken Magnetfeldes // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1929. Bd. 4B, no. 1. P. 37-66.

5. Alabi A., Chiesa M., Garlisi C., Palmisano G. Advances in anti-scale magnetic water treatment // Environmental Science: Water Research & Technology. 2015. Vol. 1, no. 4, P. 408-425.

6. Abzaev Ju.A., Safronov V.N., Sarkisov Ju.S., Gorlenko N.P., Kugaevskaja S.N. [Magnetic field as control for the structure and properties of cement systems. Part 2. Structural properties of minerals at cement brick early hardening using mixing water magnetic activation]. Journal of construction and architecture, 2015, no 4, P. 150-159. (in Russian).

7. Sarkisov Y.S., Gorlenko N.P., Rubanov A.A., Vergasov V.V. [Combined processing of mixing water for cement systems]. Journal of construction and architecture, 2018, vol. 20, no 2, P. 163-170. (in Russian).

8. Davydova E.G. [Analysis of the quality of natural water of a reservoir near an ore extraction plant]. Scientific journal of construction and architecture, 2018, no 1 (49), P. 37-45. (in Russian).

9. Gorlenko N.P., Safronov V.N., Abzaev Y.A., Sarkisov Y.S., Kugaevskaya S.N., Ermilova T.A. [Magnetic field as factor of control for structure and properties of cement systems. Part 1. Theoretical prerequisites for magnetic effect on physico-chemical processes], Journal of construction and architecture, 2015, no 3, P. 134-150. (in Russian).

10. Vereshhagin A.L., Zahar'eva Ju.I. [Water structuring by dicarbonic acids nanoconcentrations] Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2018, no 4 (19), P. 168-181. (in Russian).

11. Rodgers C.T. Magnetic field effects in chemical systems // *Pure & Applied Chemistry*, 2009, V. 81, no 1, P. 19-43.
12. Krashenin V.I., Kuz'mina L.V., Dorohov M.A., Hramchenko V.E. [Reactivity of silver azide crystals in constant and alternating magnetic fields]. *Materi-alovedenie. [Materials science]*, 2005, no 1, P. 14-18. (in Russian).
13. Pavlov B.L., Nikishina A.I., Davydova E.G. [Two-component model of a degenerate ideal electron gas]. *Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials]*, 2016. no 2 (13). P. 100-108. (in Russian).
14. Pivovarova N.A. [Technological aspects of choosing the parameters of magnetic activating hydrocarbonic systems]. *Transactions on chemistry and chemical technology*. 2004. v. 47, no 9, P. 142-146. (in Russian).
15. Lungu R. *Thermodynamics of Electric and Magnetic Systems // Trends in Electromagnetism – From Fundamentals to Applications*. Ed. by V. Barsan & R. Lungu. Bucharest: InTech, 2016. P. 113-152.
16. *Handbook of chemistry and physics* / Ed.: D.R. Lide. – 90th ed. – New York: CRC Press LLC, 2010. 2758 p.
17. Speight J. *Lange's Handbook of Chemistry*. N.Y.: McGraw-Hill Education, 2017. 1291 p.
18. Korzhov A.V., Rjabuhin A.G. [Electric and magnetic fields affecting corrosion of aluminum casings]. *Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»*, 2013, v. 5, no 1, P. 40-46. (in Russian).
19. Nebol'sin V.A. [On some different effects in the processes of growth of nanowires]. *Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials]*, 2017. no 2 (15). P. 33-76. (in Russian).
20. Shablovsky Ya.O. [Rare Fedorov groups in structural mineralogy]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, 2019, v.5, no 2, P. 3-9. (in Russian)

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФЛУКТУИРУЮЩЕЙ
АСИММЕТРИИ В ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ПРИДОРОЖНЫХ
НАСАЖДЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ДРЕВЕСНОГО ВИДА
РАСТИТЕЛЬНОСТИ БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ (BETULA
PENDULA ROTH.)**

В.С. Головина

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

**Адрес для переписки: Головина Виктория Сергеевна,*

E-mail: vika.vica.golovina@mail.ru

В настоящей статье рассматривается оценка состояния придорожных насаждений с использованием метода флуктуирующей асимметрии. Целью исследования выступала оценка экологии дороги и придорожной территории косвенным методом, относящимся к разряду методов биоиндикации. Методы биоиндикации позволяют без использования дорогостоящей измерительной техники оценить загрязнения окружающей среды по анализу состояния растений и организмов, обитающих в исследуемом ареале. В данном случае, из разряда методов биоиндикации, автором был выбран метод флуктуирующей асимметрии. Данный метод выбран потому, что он позволяет использовать только электронный микроскоп и получить систему итоговой оценки окружающей среды в виде простой 5-балльной шкалы. Сбор образцов осуществлялся на трех участках: дороге вдоль Московского проспекта, автобусной остановке Морозова, площадке около корпусов ВГУ по улице Хользунова. Образцами являются листовые пластины березы повислой (*Betula pendula* Roth) в количестве 50 листов с каждого участка. В статье приведены фотографии, полученные с визора электронного микроскопа, через который рассматривалась морфология образцов. На основе полученных результатов анализа, были получены выводы о степени загрязненности воздушной среды трех участков города.

Ключевые слова: флуктуирующая асимметрия, берёза повислая, листовые пластины, промеры, атмосферное загрязнение

**THE USE OF THE METHOD OF FLUCTUATING ASYMMETRY IN
ASSESSING THE STATE OF ROADSIDE PLANTATIONS, USING THE
EXAMPLE OF A TREE SPECIES OF HANGING BIRCH VEGETATION
(BETULA PENDULA ROTH.)**

V. S. Golovina

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

**Corresponding author: Viktoriya S. Golovina,*

E-mail: vika.vica.golovina@mail.ru

In this article is observed evaluation of roadside plantation's condition with fluctuating asymmetry usage. The purpose of research is evaluation of road and roadside areas ecology with indirect bioindication methods use. Bioindication method allow to make expertise without expensive measurement equipment. This expertise is need for evaluation degree of environment pollution only according to analysis results of plants and another organisms, who live in monitored areal. In this case from range of bioindication methods, author choose fluctuating asymmetry. This method was chosen because of it is enough to use only electronic microscope and finally got simple 5-score evaluation system of environment. Collection of samples was in three areas: road at Moscow prospect, bus stop Morozova, sqare near VSU buildings on Kholzunova street. Samples are 50 birch leaves (*Betula pendula* Roth) from each of 3 areas. In this article there are presented photos, got from electronic microscope vision of samples morphology. On the base of morphology analysis author make conclusion about pollution degree of three monitored area of city.

Key words: fluctuating asymmetry, drooping birch, leaf plates, measurements, atmospheric pollution

Введение. В научной литературе флуктуирующая асимметрия - небольшие ненаправленные различия между правой и левой сторонами или частями различных параметров морфологических структур живых организмов, в норме обладающих билатеральной симметрией. Большинство авторов предлагает считать определение флуктуирующей асимметрии одним из морфологических методов оценки состояния и динамики биосистем, а сам показатель флуктуирующей асимметрии – индексом стабильности развития организма. Диапазон значений интегрального показателя стабильности развития до 0,040 соответствует первому баллу (условная норма), от 0,040 до 0,044 – второму баллу, от 0,045 до 0,049 – третьему баллу, от 0,050 до 0,054 – четвертому баллу, от 0,054 и выше – пятому баллу (критическое состояние). Первый балл шкалы - условная норма. Значения интегрального показателя асимметрии (величина среднего относительного различия на признак), соответствующие первому баллу наблюдаются, обычно, в выборках растений из благоприятных условий произрастания, например, из природных заповедников. Пятый балл - критическое значение, такие значения показателя асимметрии наблюдаются в крайне неблагоприятных условиях, когда растения находятся в сильно угнетенном состоянии [1].

Проведение эксперимента. Для оценки качества природной среды методом флуктуирующей асимметрии листовых пластин березы повислой (*Betula pendula* Roth.) в настоящей работе использовался метод Захарова В.М. [1-3]. Изучались морфометрические морфологические показатели исследуемого данного древесного вида растительности в придорожных насаждениях изучаемых биотопов г. Воронежа. На пробных участках (придорожная полоса по улице Московский проспект, вблизи с 5-ым корпусом ВГУ, ул. Хользунова, 40 и эталонный участок – остановка ул. Морозова, парк санатория им. Горького) отбиралось по 100 листьев изучаемого древесного вида березы повислой *Betula pendula* Roth (рисунки 1-4).



Рис. 1. Сбор растительного материала (листовых пластин березы повислой)
Betula pendula Roth

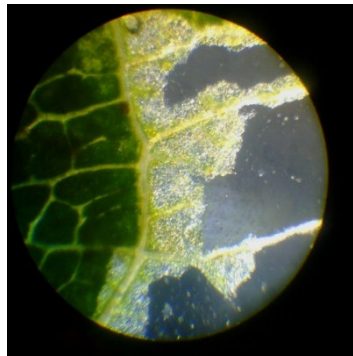


Рис. 2. Внутреннее строение листовой пластины березы повислой *Betula pendula* Roth

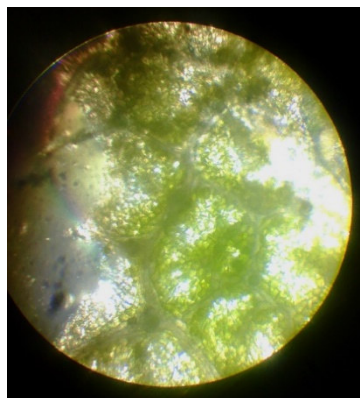
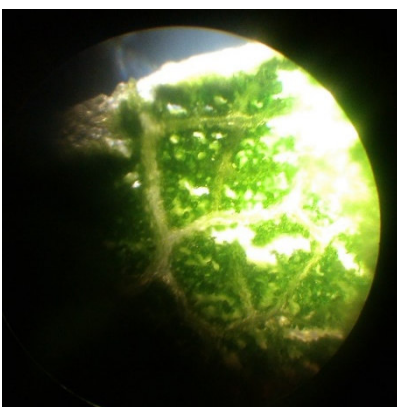


Рис. 3. Внутреннее строение листовых пластин (нижний и верхний эпидермисы) *Betula Pendula* Roth в разных этапах морфогенеза листовой пластины (развитие листовых пластин, размеры листовых от молодых листьев до средневозрастных и их исследование)



р

Рис. 4. Образцы отобранных листовых пластин березы повислой *Betula Pendula Roth*

Для проведения исследования проводились промеры листовых пластин по следующим установленным параметрам [4-17]. Результаты полевых исследований листовых пластин представлены в таблицах 1-4.

Таблица 1

Среднее значение промеров изучаемых признаков листовой пластины *Betula pendula Roth*. Придорожная полоса по ул. Московский проспект

Параметры	Значение
Ширина листовой пластины слева	20,74
Ширина листовой пластины справа	21,04
Длина 2-ой жилки 2-ого порядка слева	25,53
Длина 2-ой жилки второго порядка справа	25,18
Расстояние между основаниями 1-ой и 2-ой жилок слева	5,59
Расстояние между основаниями 1-ой и 2-ой жилок справа	5,31
Расстояние между концами 1-ой и 2-ой жилок слева	7,39
Расстояние между концами 1-ой и 2-ой жилок справа	7,54
Угол между главной и 2-ой жилкой слева	41,56
Угол между главной и 2-ой жилкой справа	41,03

Таблица 2

Среднее значение промеров изучаемых признаков листовой пластины березы повислой *Betula pendula* Roth Ул. Хользунова, 40 (5-ый корпус ВГУ)

Параметры	Значение
Ширина листовой пластины слева	20,17
Ширина листовой пластины справа	20,31
Длина 2-ой жилки 2-ого порядка слева	26,49
Длина 2-ой жилки второго порядка справа	26,27
Расстояние между основаниями 1-ой и 2-ой жилок слева	5,28
Расстояние между основаниями 1-ой и 2-ой жилок справа	5,47
Расстояние между концами 1-ой и 2-ой жилок слева	8,82
Расстояние между концами 1-ой и 2-ой жилок справа	8,68
Угол между главной и 2-ой жилкой слева	40,64
Угол между главной и 2-ой жилкой справа	40,58

Таблица 3

Среднее значение промеров изучаемых признаков листовой пластины березы повислой *Betula pendula* Roth Остановка ул. Морозова, санаторий им. Горького (эталонный участок)

Параметры	Значение
Ширина листовой пластины слева	20,84
Ширина листовой пластины справа	20,92
Длина 2-ой жилки 2-ого порядка слева	29,33
Длина 2-ой жилки второго порядка справа	29,28
Расстояние между основаниями 1-ой и 2-ой жилок слева	5,13
Расстояние между основаниями 1-ой и 2-ой жилок справа	5,17
Расстояние между концами 1-ой и 2-ой жилок слева	7,43
Расстояние между концами 1-ой и 2-ой жилок справа	7,51
Угол между главной и 2-ой жилкой слева	44,28
Угол между главной и 2-ой жилкой справа	44,32

Таблица 4

Стабильность качества среды

Точки отбора	Значение асимметричности	Балл	Качество среды
Придорожная полоса по улице Московский проспект	0,083	5	Критическое состояние
Ул. Хользунова, 40 (5-ый корпус ВГУ)	0,079	5	Критическое состояние
Остановка ул. Морозова, санаторий им. Горького (эталонный участок)	0,019	1	Условно нормальное

Заключение

После проведенных расчетов величины флуктуирующей асимметрии для каждой точки получены данные, характеризующие состояние среды изучаемых биотопов, и сравнены со шкалой качества среды.

Список литературы

1. Захаров В.М., Кларк Д.М. /В.М. Захаров / Биотест: интегральная оценка здоровья экосистем и отдельных видов. Моск. отделение МФ «Биотест». - М., 1993. - С.68.
2. Захаров В.М. Асимметрия морфологических структур животных как показатель незначительных изменений состояния среды /В.М. Захаров/ Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. - Л.: Гидрометеоиздат, 1981.Т.4. -С.59-66.
3. Захаров В.М. Асимметрия животных. /В.М. Захаров/ - М.: Наука,1987. - 216 с.
4. Гелашвили Д.Б., Иудин Д.И., Розенберг Г.С., Якимов В.Н., Солнцев Л.А. Фрактальные аспекты популяционной экологии / Д. Б. Гелашвили, Д.И. Иудин, Г.С. Розенберг, В.Н. Якимов, Л. А. Солнцев / Современное состояние и

пути развития популяционной биологии: Материалы X Всеросс. популяционного семинара (г. Ижевск, 17-22 ноября 2008 г.). Ижевск: КнигоГрад, 2008. С. 17-20.

5. Гилева Э.А., Нохрин Д.Ю. Флуктуирующая асимметрия краниометрических признаков у восточноевропейской полевки из зоны радиационного неблагополучия /Э.А. Гилева, Д.Ю. Нохрин / Экология. 2001. -. № 1. - С. 44-49.

6. Егорова Е.И., Белолипецкая В.И. Биотестирование и биоиндикация окружающей среды /Е.И. Егорова, В.И. Белолипецкая. Уч. пособие. Обнинск: ИАТЭ, 2000. - 80с.

7. Кряжева Н.Г., Чистякова Е.К., Захарова В.М. Анализ стабильности развития берёзы повислой в условиях химического загрязнения / Н.Г. Кряжева, Е.К. Чистякова, В.М. Захарова / - Экология, 1996, №6, с. 441-444.

8. Тимонина А.К. Основные геоботанические методы изучения растительности / Под ред. / А.К. Тимонина /М.: Изд. каф. высших растений биол. ф-та Моск. ун-та, 2006. 152 с.

9. Любарский Е.Л. Ценопопуляция и фитоценоз/ Е.Л. Любарский / Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1976. 157 с.

10. Низкий С.Е., Сергеева А.А. Флуктуирующая асимметрия листьев березы плосколистной (*Betula platyphylla* Sukacz.) как критерий качества окружающей среды /С.Е. Низкий, А.А.Сергеева // Вестник КрасГАУ. 2015. №7.

11. Зорина А. А. Оценка флуктуирующей асимметрии на основе нормированного отклонения [Assessment of fluctuating asymmetry on the basis of standard deviation] /А.А.Зорина / Принципы экологии. 2013. Т. 2. № 1. С. 69 -72.

12. Зорина А. А. Флуктуирующая асимметрия животных и растений/А.А. Зорина / Fluctuating asymmetry of animals and plants]. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing GmbH & Co.KG, 2010. 180 с.

13. Cheverud J. M., Leamy L., Atchley W. R., Rutledge J. J. Quantitative genetics and the evolution of ontogeny. I. Ontogenetic changes in quantitative genetic variance components in randombred mice // Genetical Res. 1983. № 42. P. 65 - 75.

14. Collin R. Ontogeny of subtle skeletal asymmetries in individual larvae of the sand dollar *Dendraster excentricus* // *Evolution*. 1997. № 51. P. 999 - 1005.

15. Kellner J. R., Alford R. A. The ontogeny of fluctuating asymmetry // *Amer. Natur.* 2003. Vol. 161. N 6. P. 931 - 947.

16. Kimball R. T., Ligon J. D., Merola-Zwartjes M. Fluctuating asymmetry in red jungle fowl // *Journal of Evolutionary Biology*. 1997. № 10. P. 441 - 457.

17. Leung B., Forbes M. R. Modelling fluctuating asymmetry in relation to stress and fitness // *Oikos*. 1997. № 78. P. 397-405.

References

1. Zakharov V.M. / V.M. Zakharov/ Clark D.M. Biotest: an integrated assessment of the health of ecosystems and selected species. Mosk. Branch of MF "Biotest". - M., 1993. - P.68.

2. Zakharov V.M. Asymmetry of morphological structures of animals as an indicator of minor changes in the state of the environment / V.M. Zakharov / *Problems of environmental monitoring and modeling of ecosystems*. - L.: Gidrometeoizdat, 1981.T.4. -C. 59-66.

3. Zakharov V.M. Asymmetry of animals. / B.M. Zakharov. / - M.: Nauka, 1987. - 216 p.

4. Gelashvili DB, Judin D.I., Rosenberg G.S., Yakimov V.N., Solntsev L.A. Fractal aspects of population ecology / D. B. Gelashvili, D. I. Judin, G.S. Rosenberg, V.N. Yakimov, L. A. Solntsev / *Current status and ways of development of population biology: Materials of X All-Russian. Population seminar (Izhevsk, November 17-22, 2008)*. Izhevsk: Knigograd, 2008.S. 17-20.

5. Gileva E.A., Nokhrin D.Yu. Fluctuating asymmetry of craniometric features in an Eastern European field vole from a zone of radiation distress / E.A. Gileva, D.Yu. Nohrin. / *Ecology*. 2001. -. No 1. - S. 44-49.

6. Egorova E.I., Belolipetskaya V.I. Biotesting and bioindication of the environment / E.I. Egorova, V.I. Belolipetsk. Uch. allowance. Obninsk: IATE, 2000. 80s

7. Kryazheva N.G., Chistyakova E.K., Zakharova V.M. Analysis of the stability of the development of birch drooping under conditions of chemical pollution / N.G. Kryazheva, E.K. Chistyakova, V.M. Zakharova / - Ecology, 1996, No 6, p. 441-444.
8. Timonina A.K. The main geobotanical methods for studying vegetation / Ed. / A.K. Timonina / M.: Ed. cafe higher plants biol. faculty Mosk. University, 2006. - 152 s.
9. Lyubarsky E.L. Coenopopulation and phytocenosis. / E.L. Lubarsky / Kazan: Kazan Publishing House. University, 1976. 157 p.
10. Low S.E., Sergeeva A.A. Fluctuating asymmetry of the leaves of flat birch (*Betula platyphylla* Sukacz.) As a criterion of environmental quality / C.E. Low, A.A.Sergeeva // Bulletin of the KrasGAU. 2015. No7.
11. Zorina A. A. Assessment of fluctuating asymmetry on the basis of standard deviation / A.A. Zorina / Principles of ecology. 2013. Vol. 2. No. 1. P. 69–72.
12. Zorina A. A. Fluctuating asymmetry of animals and plants / A.A. Zorina / [Fluctuating asymmetry of animals and plants]. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing GmbH & Co.KG, 2010.180 s.
13. Cheverud J. M., Leamy L., Atchley W. R., Rutledge J. J. Quantitative genetics and the evolution of ontogeny. I. Ontogenetic changes in quantitative genetic variance components in randombred mice // Genetical Res. 1983. № 42. P. 65-75.
14. Collin R. Ontogeny of subtle skeletal asymmetries in individual larvae of the sand dollar *Dendraster excentricus* // Evolution. 1997. № 51. P. 999-1005.
15. Kellner J. R., Alford R. A. The ontogeny of fluctuating asymmetry // Amer. Natur. 2003. Vol. 161. N 6. P. 931-947.
16. Kimball R. T., Ligon J. D., Merola-Zwartjes M. Fluctuating asymmetry in red jungle fowl //Journal of Evolutionary Biology. 1997. № 10. P. 441-457.
17. Leung B., Forbes M. R. Modelling fluctuating asymmetry in relation to stress and fitness // Oikos. 1997. № 78. P. 397-405.

Головина Виктория Сергеевна – магистрант группы МРСМ-181 Воронежского государственного технического университета

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
И ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА

УДК 004.58

**ОБЗОР НЕЙРОКОМПЬЮТЕРНОГО ИНТЕРФЕЙСА, КОТОРЫЙ
СЧИТЫВАЕТ СИГНАЛЫ МОЗГА НАПРЯМУЮ**

А.И. Отченашенко^{1}, В.В. Корнеева¹, М.С. Букша²*

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

*²Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,
Российская Федерация, 394000, г. Воронеж, ул. Студенческая, 10*

**Адрес для переписки: Отченашенко Александр Иванович, E-mail: alot.zte@gmail.com*

Нейрокомпьютерные интерфейсы – системы, которые могут быть использованы для восстановления опорно-двигательной системы, лечения болезни центральной и периферической нервной системы, а также при широком спектре клинических заболеваний. В настоящее время биоинтерфейсы не получили широкого распространения – это связано с тем, что при снятии потенциалов действия, используется недостаточное количество электродов. В данной статье описана система от компании Neuralink, в которой используется до 3072 электродов, распределенных по 96 нитям. Также был создан робот-хирург, который имплантирует систему в мозг, вставляя каждую отдельную нить в головной мозг с точностью до микрометра, что позволяет избежать повреждения сосудистой сети. Имплантируемое устройство содержит специализированные микросхемы для усиления и оцифровки сигнала. Данная система имеет габариты 23×18,5×2 мм и объем 0,851 см³. Передача данных из мозга в ЭВМ осуществляется по кабелю USB-C. При этом успешность введения нити составила в среднем 87,1 %.

Ключевые слова: биоинтерфейс, нейрокомпьютерные интерфейсы, искусственный интеллект, Neuralink, мозговые импланты, биохакинг, трансгуманизм

REVIEW OF THE NEUROCOMPUTER INTERFACE, WHICH READS THE BRAIN SIGNALS DIRECTLY

A.I. Otchenashenko^{1*}, V.V. Korneeva¹, M.S. Buksha²

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

*²Voronezh State Medical University. N.N. Burdenko, Russian Federation,
394000, Voronezh, ul. Studencheskaya str. 10*

**Corresponding author: Alexander I. Otchenashenko, E-mail: alot.zte@gmail.com*

Neurocomputer interfaces are systems that can be used to restore sensory and motor functions, treat neurological disorders, and also with a wide range of clinical diseases. Currently, biointerfaces are not widely used – this is due to the fact that when removing potentials, inefficient amounts of electrodes are used. This article describes a system from Neuralink, which uses up to 3072 electrodes distributed over 96 threads. It was created by a robot surgeon who injects the system into the brain, which allows each of them to be inserted into the brain with an accuracy of microns, which avoids the vascular network. The implantable device contains specialized microcircuits for signal and signal digitization. This system has dimensions of 23×18,5×2 mm and a volume of 0,851 cm³. Data is transmitted from the brain to the computer via a USB-C cable. At the same time, successful thread holding averages 87,1 %.

Keywords: biointerface, neurocomputer interfaces, artificial intelligence, Neuralink, brain implants, biohacking, transhumanism

Введение. Биоинтерфейсы способны помочь людям с различного рода патологиями [1]. Ученые продемонстрировали нейропротезное управление компьютером, бионическими протезами и синтезаторами речи с использованием не более 256 электродов [2]. Эти успехи предполагают, что передача информации между клетками мозга и техникой возможна, но развитие было критиче-

ски ограничено из-за неспособности снимать показания с большого количества нейронов [3]. Электроды на поверхности черепа снимают искаженный сигнал [4]. Неинвазивные подходы могут регистрировать в среднем миллионы нейронов через череп, но этот сигнал искажен и неспецифичен [5]. Электроды, подключенные напрямую в мозг, могут считывать сигналы, но их недостаток в том, что они обобщают значения сигналов, считанных с тысяч нейронов, к тому же они не могут считывать сигналы глубоко расположенных в мозге нейронов [6]. Биоинтерфейсы требуют инвазивные методы, поскольку они являются наиболее точными, то есть могут записать потенциал действия с нужного участка [7].

Чаще используют микроэлектроды, поскольку они являются стандартной технологией для считывания пиков, но в широком масштабе для них нету клинической технологии [8]. Сложность биоинтерфейсов в том, что для их конструирования необходимо использовать материал с высокой биосовместимостью, которые также будут обладать долговечностью [9]. Еще одна сложность в имплантации данных систем и использовании малогабаритной электроники, обладающей при этом достаточной мощностью [10].

В основном для изготовления электродов используются полупроводники [11]. Но внедрение таких электродов в организм может повлечь за собой иммунные реакции, которые повлияют как на того, кому имплантирована система, так и на сам биоинтерфейс [12]. В добавлении к этому, таких электроды обладают большой жесткостью, в связи с этим доступ к большому количеству нейронов затруднен, а также возможно повреждение сосудистой сети [13].

Были разработаны специальные гибкие нити (зонды) со встроенными в них электродами [14]. Маленький размер и эластичность этих нитей способствуют хорошей биосовместимости [15]. Но есть также и минусы: такие зонды обладают высокой гибкостью, что усложняет процесс имплантации в мозг [16]. Для того, чтобы обойти данный минус был создан робот-хирург, который может имплантировать нити с высокой скоростью, при этом сохраняя качество имплантации [17].

Можно выделить три основные составляющие данной системы: нити, робот-хирург и специальная электроника [18].

Были сконструированы специальные чипы, которые считывают сигнал одновременно со всех электродов [19]. Также было разработано специализированное ПО, с помощью которого можно регистрировать пики [20]. В целом, систему можно назвать первым прототипом биоинтерфейса, имплантируемый в человеческой мозг [21].

Нити. Для создания нитей (зондов) использовались разные материалы с высокой биосовместью [22]. Данные зонды изготавливались с помощью специальной технологии [23]. Роль подложки-диэлектрика в электродах выполнял полиимид, поскольку он обладает свойством образовывать пленку на золоте, тем самым предотвращая прямой контакт золота с тканями мозга [24]. В нити вставляются электроды, которые взаимодействуют со специальными микросхемами, усиливающие входной сигнал [25].

В целом система может иметь 3072 электрода: к микросхеме можно подключить 48 или 96 нитей, при этом каждая нить имеет 32 электрода [26]. Крепление микросхемы к электродам происходит методом перевернутого чипа для того, чтобы уменьшить размеры нити, и, как следствие, смещение тканей головного мозга [27]. При этом, чтобы сохранить число электродов, используется шаговая литография и другие способы микрообработки [28].

Были разработаны более 20 различных видов зондов и электродов; два вида нитей показаны на рисунке 1. Ширина нитей от 5 до 50 мкм. Толщина нити от 4 до 6 микрон. Также в нитях используются 3 слоя изоляции и 2 слоя проводника. Длина нити 20 мм. Перед имплантацией зонды обрабатывают – на них наносят парилен-С, чтобы сформировать пленку, с помощью которой нити приклеиваются к игле, пока робот-хирург их не снимет. На конце каждая нить имеет петлю размером 16 на 50 мкм², чтобы крепиться к игле.

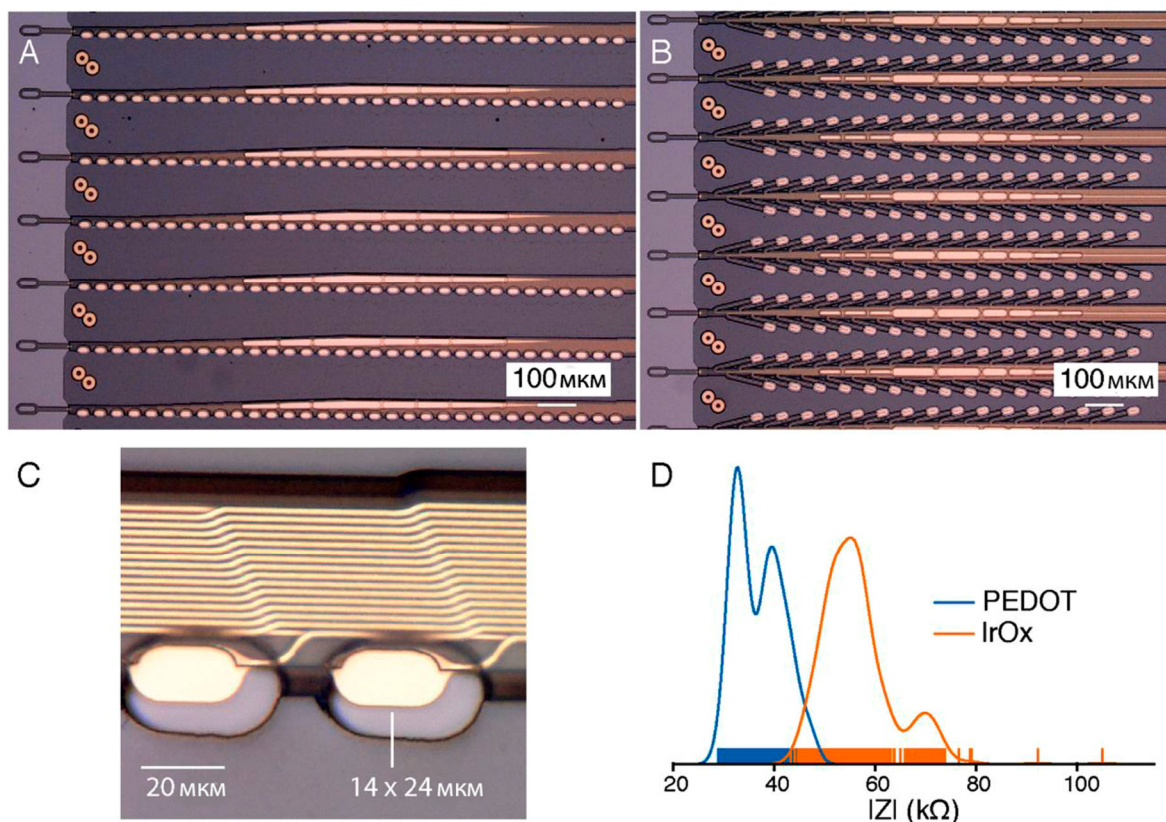


Рис. 1. Полимерные нити

- А. «Линейные» нити с 32 электродами, на расстоянии 50 мкм друг от друга;
 В. «Древовидные» нити с 32 электродами, на расстоянии 75 мкм друг от друга;
 С. Электроды крупным планом, для подчеркивания их небольшого размера;
 D. Значения импедансов электродов (измеряется при 1 кГц) при обработке PEDOT и IrOx

Из-за того, что электроды имеют маленький размер, их поверхность обрабатывают, что уменьшит импеданс и увеличит пропускную способность интерфейса (рис. 1, D). Два вида такой обработки, которые были использованы – это ПЭДОТ, легированный полистирол сульфонат (PEDOT: PSS) и оксид иридия (IrOx) [29]. При тестировании электродов, были получены следующие полные сопротивления: 36,97 (погрешность 4,68 кОм) для PEDOT: PSS и 56,46 (погрешность 7,10 кОм) для IrOx [30]. Электроды с покрытием PEDOT: PSS имеют более низкий импеданс, долговечность и биосовместимость PEDOT: PSS ниже, чем у IrOx [31]. Данные технологии могут быть улучшены и в будущем использоваться в других типах электродов [32].

Робот-хирург. Тонкопленочные полимеры уже применялись как материал для электродных зондов, но были недостаточно гибкими, что усложняло

процесс имплантации [33]. Компания Neuralink разработала технологию с использованием робота-хирурга для имплантации гибких зондов, которая позволяет быстро и надежно имплантировать большое количество нитей, при этом не повреждая сосудистую сеть. Часть робота, предназначенная непосредственно для имплантации, установлена с точностью 10 мкм и имеет способность перемещаться в трех осях, а также удерживать небольшую иглу и быстро заменять её (рис. 2, А).

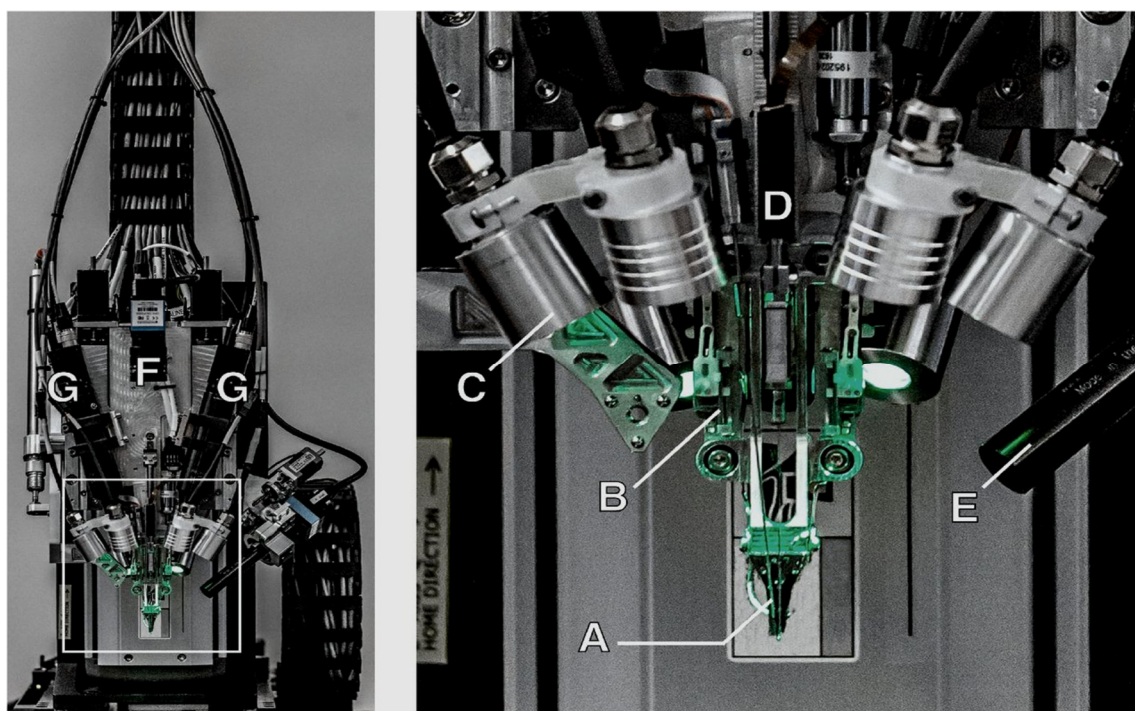


Рис. 2. Робот-хирург; увеличенный вид головки для вставки показан справа
А. Держатель для иглы. В. Датчик приближения коры головного мозга с низким усилием.
С. Излучатели, светящиеся с разными длинами волн. D. Привод иглы.
Е. Камера, фокусирующаяся на игле. F. Камера для обзора всего операционного поля.
G. Стереокамеры

Игла представляет собой проволоку из вольфрам-рения с радиусом 20 мкм, стравленной до радиуса 12 мкм (рис. 3, А). За иглу цепляется нить и затем вводится к ткани головного мозга. Для движения иглы используется линейный двигатель. Пинчер конструируется из вольфрамовой проволоки диаметром 50 мкм, согнутой на кончике (рис. 3, В). Он помогает вставлять нити вдоль направления иглы. Рис. 4 показывает процесс вставки в агарозный гель (имитация мозговой ткани).

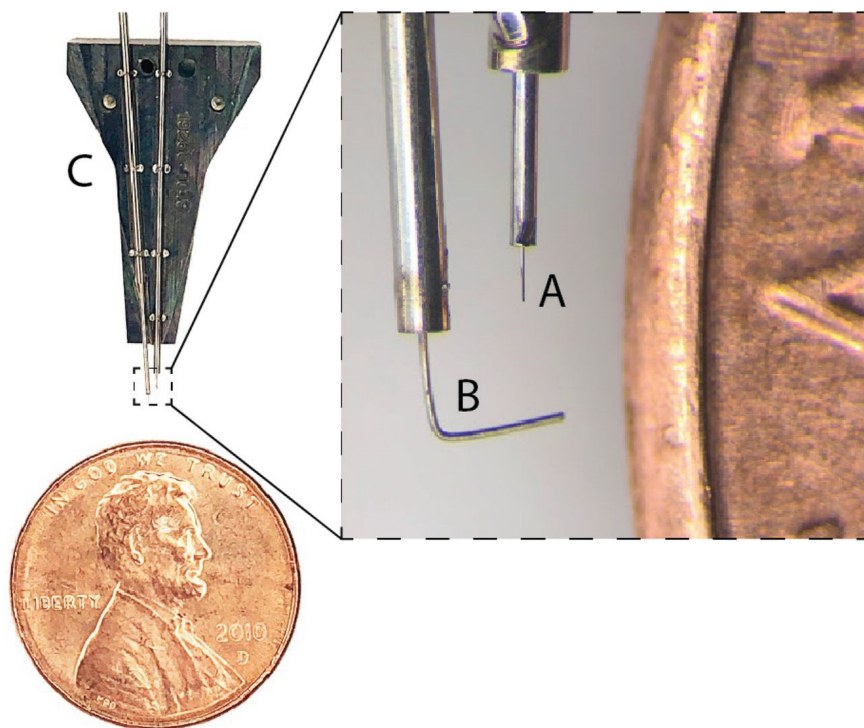


Рис. 3. Иглу, зажим и картридж сравнивают с пенни. А. игла. В. Зажим. С. Картридж

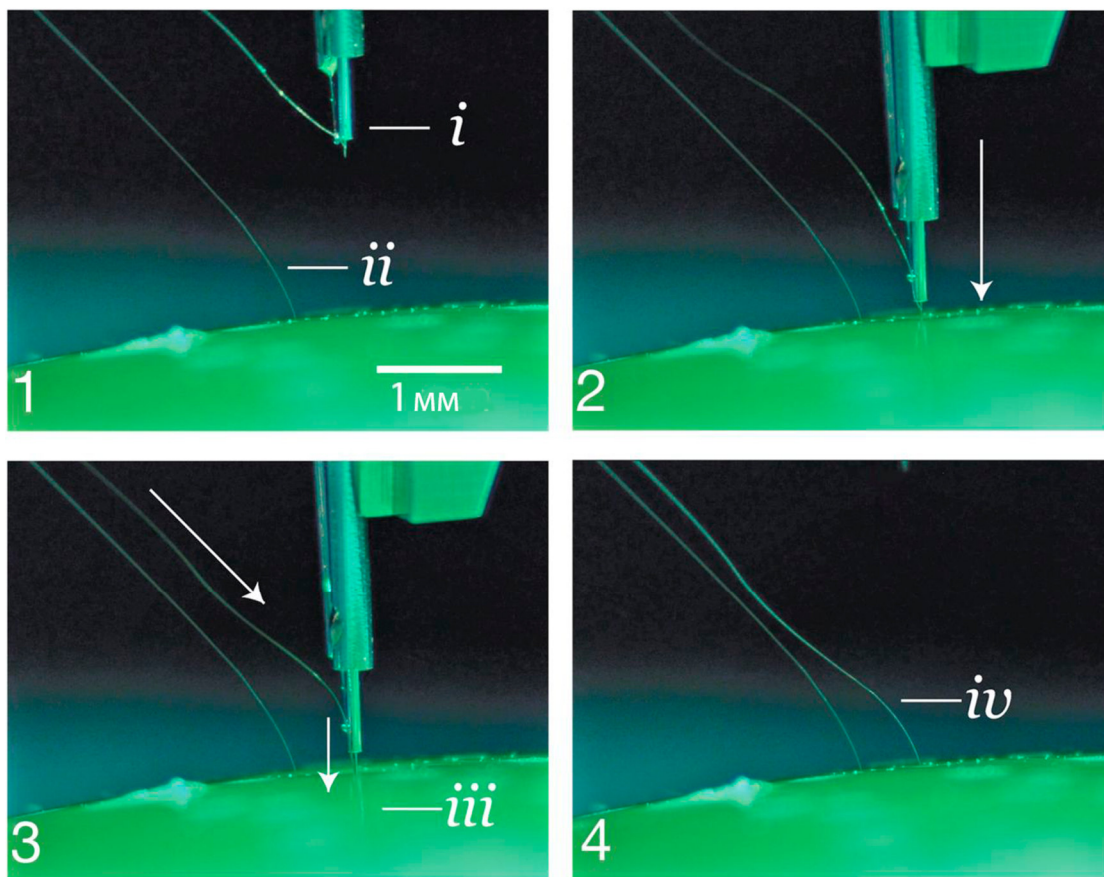


Рис. 4. 1 – Робот приближается к агарозному гелю: *i* – игла и канюля, *ii* – имплантированная нить. 2 – Касание поверхности агарозного геля. 3 – Игла проникает в гель, вставляя нить на желаемую глубину: *iii* – процесс имплантации нити. 4 – Робот возвращается в исходное положение, оставляя нить в геле: *iv* – вставленная нить

В части робота, предназначенной непосредственно для имплантации, находятся камеры (рис. 3, E-G), предназначенные для того, чтобы направлять иглу в петлю нити, нацеливать иглу непосредственно перед введением и оценивать успешность имплантации нити. Робот также имеет шесть независимых световых излучателей, каждый из которых освещает определенные области с разной длиной волны (рис. 3, C). Например, длина волны 405 нм вызывает флуоресцентное свечение от полиимида и позволяет компьютерному зрению точно определить ушко нити и вставить через нее иглу, освещенную излучением с длиной волны 650 нм. С помощью специальных вычислений и освещения с длиной волны 525 нм можно точно определить расстояние тканей мозга.

Робот-хирург записывает места введения нитей в общую систему координат с ориентирами на черепе, и если при этом отслеживать глубину введения, то можно точно считать сигнал с определенных участков мозга. С помощью специально написанного ПО можно предварительно выбрать все места для имплантации нити, запланировать траекторию имплантации, и тем самым минимизировать запутывания нитей и их натяжения. Функция планирования путей подчеркивает возможность избегать сосудистой сети. Крайне важно не нарушить гематоэнцефалический барьер, потому что его повреждение приведет к воспалительной реакции в мозге [34].

С помощью автоматического режима, можно имплантировать до 6 зондов в минуту. Хотя вся процедура введения может быть полностью автоматической, хирург имеет полный контроль над ситуацией и может вносить небольшие корректировки перед каждой имплантацией нити. Робот-хирург также имеет стерильный кожух и благодаря ему обладает функциями, облегчающие успешные и быстрые введения, такие как автоматическая стерильная ультразвуковая чистка иглы. Картридж держателя игл (рис. 2, C) напрямую взаимодействует с поверхностью мозга, поэтому его нужно заменять, замена во время операции производится около минуты.

На основании результатов 19 операций было выявлено, что успешность введения нити составила в среднем $87,1 \pm 12,6\%$ (среднее \pm среднеквадратичное отклонение). Также при исследовании были сделаны точные ручные регули-

ровки, чтобы избежать повреждений сосудистой сети, но это привело к увеличению общего времени введения. При учете ручного регулирования непосредственно перед введением общее время имплантации в среднем составило 45 минут. Имплантацию нитей выполняли при двусторонней краниотомии $4 \times 7 \text{ мм}^2$, нити вставляли на расстоянии больше 300 мкм друг от друга, чтобы увеличить площадь покрытия. Данное исследование показывает, что имплантация нитей с помощью робота-хирурга является эффективной и масштабируемой технологией записи сигнала с больших участков головного мозга.

Электроника. Для непрерывного считывания сигнала одновременно с такого большого количества электродов требуется электроника с высокими характеристиками. Плотность электродов требует наличия стека в сборке массива, иначе потребуются более высокие характеристики кабеля. Полезные сигналы нейронов должны усиливаться стеком, а иные сигналы отбрасываться, при этом полезный сигнал должен быть оцифрован и отправлен в ЭВМ для обработки – и это все при минимальной мощности и размере.

В системе используются специальные микросхемы, включающие в себя 256 аналоговых пикселей (усилителей) и встроенные аналого-цифровые преобразователи. Усилители легко настраиваются: коэффициенты усиления и могут быть изменены с учетом непостоянства качества сигнала. Дискретизация производится на частоте 19,3 кГц при разрешении 10 бит. Усилителю требуется мощность 5,2 мкВт, а всей микросхеме в целом необходимо приблизительно 6 мВт, включая формирователи синхронизирующих импульсов. Характеристики интегральной схемы от Neuralink показаны в таблице 1.

Система образует модульную платформу, в которой можно заменять составные части для разных целей и исследований. В данной системе 12 чипов расположены на стандартной печатной плате (PCB) с помощью метода перевернутого чипа. Система состоит из программируемой логической интегральной схемы; датчиков температуры, акселерометра и магнитометра; разъема USB-C для обмена данными. Устройство имеет титановый корпус, на который нанесен парилен С, чтобы предотвратить попадание жидкости в систему.

Таблица 1

Характеристики ASIC

Количество каналов	256
Коэффициент передачи	42,9-59,4 дБ
Полоса пропускания	3 Гц – 27 кГц
Входной шум	5,9 мкВ (среднеквадратичное значение)
Максимальное входное дифференциальное напряжение (3 Гц – 10 кГц)	7,2 мВ (пиковое напряжение)
Разрешающая способность АЦП	10 бит
Мощность аналоговых пикселей	5,2 мкВт

Были созданы два вида систем: с 1536 каналами (Система А) и с 3072 каналами (Система В), сравнение характеристик этих систем показано в таблице 2. В системе А используются современные чипы, а в системе В – более ранние версии, однако они имеют одну и ту же функцию, но при этом система А обладает более высокой производительностью. Преимущество системы В в том, что она имеет большее число каналов записи, следовательно, ее можно применить в тех случаях, когда требуется считать сигнал с большего количества нейронов. Преимущество системы А в том, что она может быть сконструирована в пять раз быстрее и является более выгодной.

Таблица 2

Сравнение систем А и В

Характеристика	Система А	Система В
Количество каналов	1536	3072
Частота дискретизации	19,3 кГц	18,6 кГц
Общее энергопотребление системы	550 мВт	750 мВт
Общий размер системы	24,5×20×1,65 мм ³	23×18,5×2 мм ³
Вес импланта	11 г	15 г

Информация с устройства поступает на ЭВМ, которая подключена к сети Internet, затем обработанные преобразуются в многоадресные UDP-пакеты 10G Ethernet, с помощью которых пользователи могут обрабатывать информацию разными способами, например, визуализировать данные в режиме реального времени или записывать их на информационный носитель [35]. Каждая ЭВМ

может обрабатывать информацию одновременно с трех биоинтерфейсов. Базовые станции используют специальное ПО, с помощью которого реализуется принцип plug and play: передача информации начинается, как только ЭВМ подключается к биоинтерфейсу.

Электрофизиология. Обе системы А и В были имплантированы крысам. Сигналы с мозга считывались в то время, когда животные свободно перемещались в пространстве. Анализ сигналов показал, что система А считывает данные с 1344 из 1536 электродов одновременно, при этом можно выбирать с каким именно электродом следует производить запись; система В считывает сигнал со всех 3072 электродов одновременно. Полученные данные оцифровывались, а затем обрабатывались с помощью специального алгоритма, определяющего пики нейронов.

Обнаружение потенциалов действия для нейрокомпьютерного интерфейса отличается от обычного нейрофизиологического исследования. В такого рода исследованиях анализ пиков происходит после снятия данных с электродов, а потенциалы действия в биоинтерфейсах должны анализироваться непосредственно в момент их снятия, при этом отклоняя ложные пики. Для этого использовалось специализированное ПО для анализа потенциалов действия в режиме реального времени, при этом показания пиков могут варьироваться $\pm 0,2$ Гц, ведь если поставить точное ограничение, система может не распознать полезный сигнал (истинные потенциалы действия).

Основываясь на этом, был установлен порог $\pm 0,35$ Гц, для более качественного распознавания пиков. Декодеры нейрокомпьютерного интерфейса обычно не сортируют данные, чтобы улучшить производительность [36], ведь по данным исследования было определено, что упорядочивание потенциалов действия не требуется для правильного определения возникновения потенциалов действия в нейронах [37].

Результаты исследования использования системы А показаны на рисунке 5. В данном исследовании 40 из 44 попыток имплантации оказались

успешными (90%), то есть 1280 электродов, из которых 1020 регистрировали пики одновременно. Сигналы, зарегистрированные нитями, отображают как локальные потенциалы, так и потенциалы действия (рис. 5). В данном эксперименте подключались два устройства для записи потенциалов действия со всех 1280 имплантированных каналов [38]. При использовании данного массива потенциалы действия были зарегистрированы в 53,4% всех электродов, большинство которых улавливали и соседние электроды. При использовании других массивов системы А наблюдали $59,10 \pm 5,74\%$ (среднее \pm стандартное отклонение) в 19 операциях с максимальным значением 85,5%.

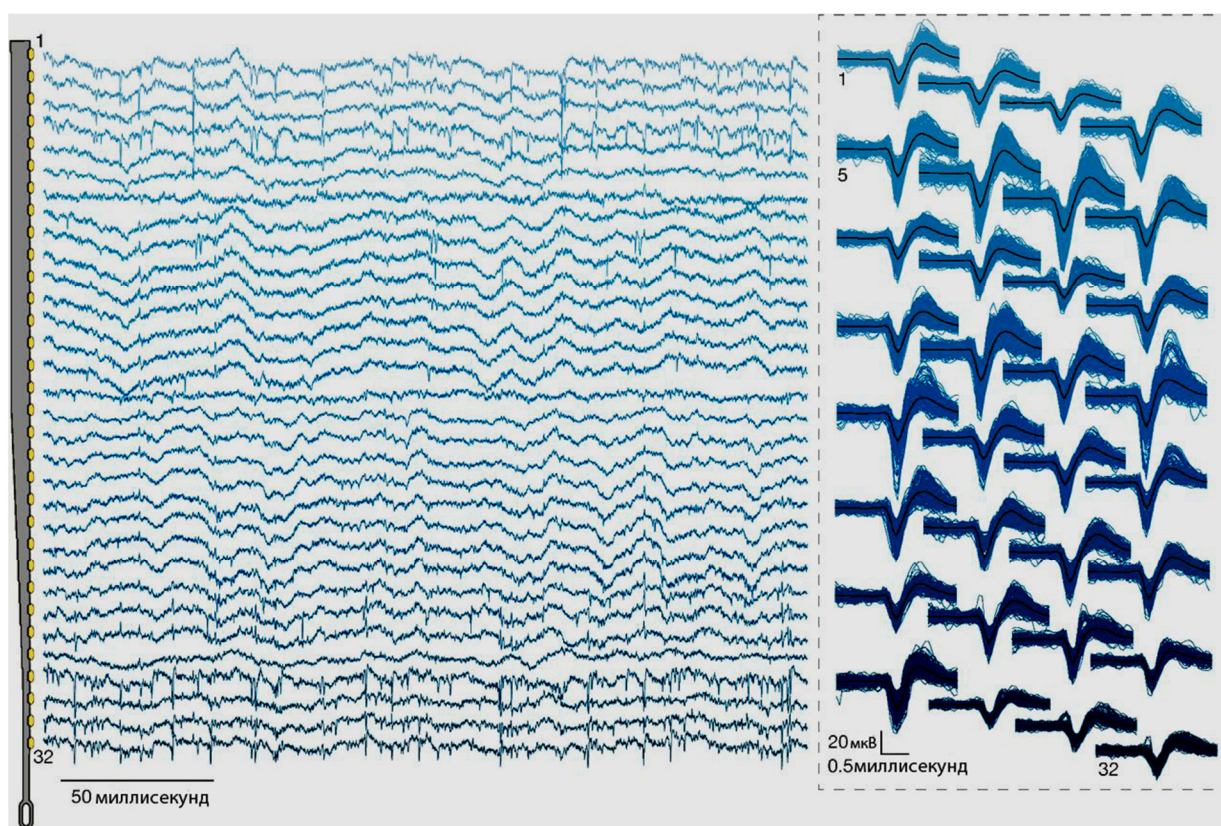


Рис. 5. Слева – сигналы, считанные с нейронов, снятые с одного зонда (32 электрода). Каждая линия – показания отдельного электрода на зонде (электроды расположены на расстоянии 50 мкм друг от друга). Потенциалы действия и местные потенциалы легко определить. Справа – возможные потенциалы действия; каждое число – номер электрода на зонде. Усредненное значение сигнала показано черной линией.

Обсуждение. Был описан нейрокомпьютерный интерфейс с большим числом электродов и высоким разрешением потенциалов действия, основанный на гибких полимерных датчиках. Данный интерфейс имплантируется с помощью робота хирурга и обладает электроникой с низким энергопотреблением.

Вышеописанная система положила начало разработки биоинтерфейсов. С помощью быстрого введения и возможности испытания на крысах возможно быстро усовершенствовать данную систему и ПО для нее. В данном исследовании использовалось проводное соединение, чтобы ускорить передачу данных. Это было необходимо для оценки производительности, чтобы в дальнейшем улучшить алгоритмы обработки данных и декодирования сигналов. Напротив, новое поколение нейрокомпьютерных интерфейсов должно быть полностью имплантируемым, для этого нужно обеспечить беспроводную подачу энергии, а также беспроводную передачу данных.

Моделирование нейронной активности является важной частью при создании биоинтерфейсов, например, чтобы обеспечить тактильные ощущения или проприоцепции для управления бионическими протезами. Вышеописанные нейрокомпьютерные интерфейсы обладают таким свойством.

Данная система имеет ряд преимуществ перед аналогами: размер; материалы, используемые для производства нитей, имеют лучшую биосовместимость с мозговой тканью, чем в основном используемые кремниевые электроды; к тому же, благодаря специализированному ПО, можно выбрать место, куда вставлять нити, чтобы считать информацию с определенных участков мозга, при этом не задевая микроциркуляторное русло; и в заключении, данная система имеет большое число каналов, при небольшой потребляемой мощности.

В добавлении ко всему можно отметить, что имеется возможность улучшения системы и ее масштабируемость. В данном исследовании биоинтерфейс имплантировался в мозг крысы и производилась запись с 3072 электродов, но с более крупного мозга можно считать сигнал с большего количества электродов, посредством имплантации нескольких таких устройств; при этом, если улучшить работа-хирурга, то можно достичь значительного уменьшения времени операции.

Прежде чем, выпускать данное устройство на международный рынок, необходимо решить некоторые технологические вопросы, но в будущем дан-

ный биоинтерфейс позволит людям с повреждениями спинного мозга легко управлять компьютером и даже восстановить моторную функцию.

Список литературы

1. Ли Р. Хохберг и соавт. «Управление нейронным ансамблем протезов человеком с тетраплегией». В кн.: Nature 442 (2006), 164 с.
2. Вэй Ванг и соавт. «Электрокортикографический интерфейс мозга у человека с тетраплегией». В: PLOS ONE 8 (2013), С. 55344.
3. Тайсон Афлало и соавт. «Расшифровка моторных изображений из задней теменной коры тетраплегического человека». В кн.: Science 348 (2015), С. 906-910.
4. Ли Р. Хохберг и соавт. «Доберитесь до людей с тетраплегией, используя роботизированную руку с нейронным управлением». В кн.: Nature 485 (2012), 372 с.
5. Дженнифер Л. Коллингер и соавт. «Высокопроизводительный нейропротезный контроль у человека с тетраплегией». В: The Lancet 381 (2013), С. 557-564.
6. Гопала, К. Ануманчипали, Джош Шартье и Эдвард Ф. Чанг. «Синтез речи из нейронного декодирования речевых предложений». В кн.: Nature 568 (2019), С. 493-498.
7. Дьёрджи Бузсаки, Костас А. Анастасиу и Кристоф Кох. «Происхождение внеклеточных полей и токов – ЭЭГ, ЭКоГ, LFP и шипы». В: Nature Reviews Neuroscience 13 (2012), 407 с.
8. Биджан Песаран и соавт. «Исследование крупномасштабной динамики мозга с использованием полевых записей потенциала: анализ и интерпретация». В: Nature Neuroscience 21 (2018), С. 903-919.
9. Таро Кайю и др. «Регистрация ECoG с высоким пространственно-временным разрешением соматосенсорных вызванных потенциалов с помощью гибких микроэлектродных матриц». В: Границы в нейронных цепях 11 (2017), 20 с.

10. Рафаэль Юсте. «От нейронной доктрины к нейронным сетям». В: Nature Reviews Neuroscience 16 (2015), С. 487-497.
11. Гусонг Хонг и Чарльз М. Либер. «Новые электродные технологии для нейронной записи». В: Nature Reviews Neuroscience (2019), С. 1-16.
12. Эдвин М. Мейнард, Крейг Т. Нордхаузен и Ричард А. Норманн. «Внутрикортикальный электродный массив в Юте: структура записи для потенциальных интерфейсов мозг-компьютер». В кн.: Электроэнцефалография и клиническая нейрофизиология 102.3 (1997), С. 228-239.
13. Мигель А.Л. Николелис и соавт. «Хронические, многосайтовые, многоэлектродные записи у макак-обезьян». В кн.: Труды Национальной академии наук 100.19 (2003), С. 11041-11046. Issn: 0027-8424. eprint: www.pnas.org/content/100/19/11041.full.pdf.
14. K.D. Wise et al. «Микроэлектроды, микроэлектроника и имплантируемые нейронные микросистемы». В: Труды IEEE 96.7 (2008), С. 1184-1202.
15. Николас М. Дотсон и соавт. «Крупномасштабная полухроническая система записи микроприводов для приматов, не являющихся людьми». В кн.: Neuron 96 (2017), С. 769-782.e2.
16. Джеймс Дж. Джун и соавт. «Полностью интегрированные кремниевые зонды для записи нейронной активности с высокой плотностью». В кн.: Nature 551 (2017), 232 с.
17. Джан Никола Ангоци и соавт. «SiNAPS: имплантируемый активный пиксельный датчик CMOS-зонд для одновременной крупномасштабной нейронной записи». В кн.: Биосенсоры и биоэлектроника 126 (2018), С. 355-364.
18. Феликс Деку и соавт. «Ультрамикроэлектродные матрицы из аморфного карбида кремния для нейронной стимуляции и записи». В кн.: Журнал нейронной инженерии 15.1 (2018), С. 016007.
19. Азилиз Леком, Эмелин Декамп и Кристиан Берго. «Обзор механических соображений для хронически имплантированных нейронных зондов». В: Журнал нейронной инженерии 15 (2018), С. 031001.

20. Дион Ходаголы и соавт. «NeuroGrid: запись потенциалов действия с поверхности мозга». В: *Nature Neuroscience* 18 (2014), С. 310-315.
21. Джейсон Э. Чунг и соавт. «Высокоплотные, долговечные и многозонные электрофизиологические записи с использованием полимерных электродных матриц». В кн.: *Neuron* 101 (2019), С. 21-31.e5.
22. Стефан Л. Чорвер и Анн-Мари Делука. «Сладкий новый многоэлектродный прибор для хронической записи единичных единиц у подвижных животных». В кн.: *Физиология и поведение* 9 (1972), С. 671-674..
23. Цзя Лю и соавт. «Шприц-инъекционная электроника». В кн.: *Nature Nanotechnology* 10 (2015), С. 629-636.
24. Тянь-Мин Фу и соавт. «Стабильное долговременное хроническое картирование мозга на уровне одних нейронов». В кн.: *Nature Methods* 13 (2016), С. 875-882.
25. Флавия Витале и соавт. «Жидкая микроактуация гибких электродов для нейронной записи». В кн.: *Nano Letters* 18.1 (2018), С. 326-335. eprint: doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04184.
26. Лан Луан и соавт. «Ультрагибкие нанoeлектронные зонды образуют надежную, без глиальной рубцовую нейронную интеграцию». В: *Science Advances* 3 (2017), e1601966.
27. Марк Д. Ферро и соавт. «NeuroRoots, бесшовное устройство интерфейса мозга с био-вдохновением для долгосрочной записи». В: *bioRxiv* (2018), С. 460949.
28. Timothy L Hanson et al. «Швейная машина» для малоинвазивной нейронной записи». В кн.: *BioRxiv* (2019). eprint: www.biorxiv.org/content/early/2019/03/14/578542.full.pdf.
29. Кип А. Людвиг и соавт. «Хронические нейронные записи с использованием кремниевых микроэлектродных решеток, электрохимически осажденных поли (3,4-этилендиокситиофеновой) (PEDOT) пленкой». В: *Журнал нейронной инженерии* 3 (2006), 59 с.

30. Сет Дж. Уилкс и соавт. «Поли (3,4-этилендиокситиофен) как материал микронейронного интерфейса для электростимуляции». В: Границы в Нейроинженерии 2 (2009), 7 с.
31. Дж. Д. Кляйн, С.Л. Клаусон и С.Ф. Коган. «Морфология и зарядная емкость напыленных пленок оксида иридия». В: Журнал науки о вакууме и технологиях А: Вакуум, поверхность и пленки 7 (1989), С. 3043-3047.
32. С.Ф. Коган, Т.Д. Планте и Дж. Эрлих. «Напыленные пленки оксида иридия (SIROF) для низкоимпедансных нейронных стимуляторов и регистрирующих электродов». В: 26-я ежегодная международная конференция IEEE Общества инженеров области медицины и биологии 2 (2004), С. 4153-4156.
33. Тарун Саксена и соавт. «Влияние хронического нарушения гематоэнцефалического барьера на функцию внутрикоркового электрода». В кн.: Биоматериалы 34 (2013), С. 4703-4713.
34. Джошуа Х. Сигл и соавт. «Open Ephys: платформа с открытым исходным кодом, основанная на плагинах для многоканальной электрофизиологии». В кн.: J. Neural Eng. 14 (2017), С. 1-13.
35. Э. Калабрезе и соавт. «Количественный магнитно-резонансный гистологический атлас постнатального развития мозга крыс с региональными оценками роста и изменчивости». В: NeuroImage 71 (2013), С. 196-201.
36. Соня Тодорова и соавт. «Сортировать или не сортировать: влияние сортировки шипов на производительность нейронного разрешения». В: Журнал нейронной инженерии 11 (2014), С. 056005.
37. Брин П. Кристи и соавт. «Сравнение шиповой сортировки и порогового значения сигналов напряжения для внутрикорковых характеристик интерфейса мозг-машина». В: Журнал нейронной инженерии 12 (2015), С. 016009.
38. Эрик М. Траутманн и соавт. «Точная оценка динамики нейронной популяции без шиповой сортировки». В кн.: Нейрон (2019).

References

1. Leigh R. Hochberg et al. «Neuronal ensemble control of prosthetic devices by a human with tetraplegia». In: *Nature* 442 (2006), 164 p.
2. Wei Wang et al. «An Electrographic Brain Interface in an Individual with Tetraplegia». In: *PLoS ONE* 8 (2013), e55344.
3. Tyson Aflalo et al. «Decoding motor imagery from the posterior parietal cortex of a tetraplegic human». In: *Science* 348 (2015), P. 906–910.
4. Leigh R. Hochberg et al. «Reach and grasp by people with tetraplegia using a neurally controlled robotic arm». In: *Nature* 485 (2012), 372 p. Issn: 1476-4687.
5. Jennifer L. Collinger et al. «High-performance neuroprosthetic control by an individual with tetraplegia». In: *The Lancet* 381 (2013), P. 557-564.
6. Gopala K. Anumanchipalli, Josh Chartier, and Edward F. Chang. «Speech synthesis from neural decoding of spoken sentences». In: *Nature* 568 (2019), P. 493-498.
7. György Buzsáki, Costas A. Anastassiou, and Christof Koch. «The origin of extracellular fields and currents – EEG, ECoG, LFP and spikes». In: *Nature Reviews Neuroscience* 13 (2012), 407 p.
8. Bijan Pesaran et al. «Investigating large-scale brain dynamics using field potential recordings: analysis and interpretation». In: *Nature Neuroscience* 21 (2018), P. 903–919.
9. Taro Kaiju et al. «High Spatiotemporal Resolution ECoG Recording of Somatosensory Evoked Potentials with Flexible Micro-Electrode Arrays». In: *Frontiers in Neural Circuits* 11 (2017), 20 p.
10. Rafael Yuste. «From the neuron doctrine to neural networks». In: *Nature Reviews Neuroscience* 16 (2015), P. 487-497. Issn: 1471-003x.
11. Guosong Hong and Charles M Lieber. «Novel electrode technologies for neural recordings». In: *Nature Reviews Neuroscience* (2019), P. 1-16.
12. Edwin M. Maynard, Craig T. Nordhausen, and Richard A. Normann. «The Utah Intracortical Electrode Array: A recording structure for potential brain-computer

interfaces». In: *Electroencephalography and Clinical Neurophysiology* 102.3 (1997), P. 228-239.

13. Miguel A.L. Nicolelis et al. «Chronic, multisite, multielectrode recordings in macaque monkeys». In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 100.19 (2003), P. 11041-11046. Issn: 0027-8424. eprint: www.pnas.org/content/100/19/11041.full.pdf.

14. K.D. Wise et al. «Microelectrodes, Microelectronics, and Implantable Neural Microsystems». In: *Proceedings of the IEEE* 96.7 (2008), P. 1184-1202..

15. Nicholas M. Dotson et al. «A Large-Scale Semi-Chronic Microdrive Recording System for Non-Human Primates». In: *Neuron* 96 (2017), P. 769-782.e2.

16. James J. Jun et al. «Fully integrated silicon probes for high-density recording of neural activity». In: *Nature* 551 (2017), 232 p.

17. Gian Nicola Angotzi et al. «SiNAPS: an implantable Active Pixel Sensor CMOS-probe for Simultaneous largescale Neural recordings». In: *Biosensors and Bioelectronics* 126 (2018), P. 355-364.

18. Felix Deku et al. «Amorphous silicon carbide ultramicroelectrode arrays for neural stimulation and recording». In: *Journal of Neural Engineering* 15.1 (2018), P. 016007.

19. Aziliz Lecomte, Emeline Descamps, and Christian Bergaud. «A review on mechanical considerations for chronically-implanted neural probes». In: *Journal of Neural Engineering* 15 (2018), P. 031001.

20. Dion Khodagholy et al. «NeuroGrid: recording action potentials from the surface of the brain». In: *Nature Neuroscience* 18 (2014), P. 310-315.

21. Jason E. Chung et al. «High-Density, Long-Lasting, and Multi-region Electrophysiological Recordings Using Polymer Electrode Arrays». In: *Neuron* 101 (2019), P. 21-31.e5. Issn: 0896-6273.

22. Stephan L. Chorover and Anne-Marie Deluca. «A sweet new multiple electrode for chronic single unit recording in moving animals». In: *Physiology & Behavior* 9 (1972), P. 671-674.

23. Jia Liu et al. «Syringe-injectable electronics». In: *Nature Nanotechnology* 10 (2015), P. 629-636.
24. Tian-Ming Fu et al. «Stable long-term chronic brain mapping at the single-neuron level». In: *Nature Methods* 13 (2016), P. 875-882.
25. Flavia Vitale et al. «Fluidic Microactuation of Flexible Electrodes for Neural Recording». In: *Nano Letters* 18.1 (2018), P. 326-335. eprint: doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04184.
26. Lan Luan et al. «Ultraflexible nanoelectronic probes form reliable, glial scar-free neural integration». In: *Science Advances* 3 (2017), e1601966.
27. Marc D. Ferro et al. «NeuroRoots, a bio-inspired, seamless Brain Machine Interface device for long-term recording». In: *bioRxiv* (2018), P. 460949.
28. Timothy L Hanson et al. «The «sewing machine» for minimally invasive neural recording». In: *bioRxiv* (2019). eprint: www.biorxiv.org/content/early/2019/03/14/578542.full.pdf.
29. Kip A Ludwig et al. «Chronic neural recordings using silicon microelectrode arrays electrochemically deposited with a poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) film». In: *Journal of Neural Engineering* 3 (2006), P. 59.
30. Seth J. Wilks et al. «Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a Micro-Neural Interface Material for Electrostimulation». In: *Frontiers in Neuroengineering* 2 (2009), P. 7.
31. J.D. Klein, S.L. Clauson, and S.F. Cogan. «Morphology and charge capacity of sputtered iridium oxide films». In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 7 (1989), P. 3043-3047.
32. S.F. Cogan, T.D. Plante, and J. Ehrlich. «Sputtered Iridium Oxide Films (SIROFs) for Low-Impedance Neural Stimulation and Recording Electrodes». In: *The 26th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society* 2 (2004), P. 4153-4156.
33. Tarun Saxena et al. «The impact of chronic blood-brain barrier breach on intracortical electrode function». In: *Biomaterials* 34 (2013), P. 4703-4713.

34. Joshua H. Siegle et al. «Open Ephys: an open-source, plugin-based platform for multichannel electrophysiology». In: J. Neural Eng. 14 (2017), P. 1-13.

35. E. Calabrese et al. «A quantitative magnetic resonance histology atlas of postnatal rat brain development with regional estimates of growth and variability». In: NeuroImage 71 (2013), P. 196-201.

36. Sonia Todorova et al. «To sort or not to sort: the impact of spike-sorting on neural decoding performance». In: Journal of Neural Engineering 11 (2014), P. 056005.

37. Breanne P Christie et al. «Comparison of spike sorting and thresholding of voltage waveforms for intracortical brain-machine interface performance». In: Journal of Neural Engineering 12 (2015), P. 016009.

38. Eric M. Trautmann et al. «Accurate Estimation of Neural Population Dynamics without Spike Sorting». In: Neuron (2019).

Отченашенко Александр Иванович – студент кафедры системного анализа и управления в медицинских системах Воронежского государственного технического университета

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

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

УДК 543

**SEM, XRD, FTIR AND TGA-DSC STUDY OF HYDROXYAPATITE
FROM BOVINE BONE**

Tran Thi Hoang Quyen, Phan Vinh Think

Nha Trang University, 02 Nguyen Dinh Chieu, Vinh Phuoc, Nha Trang, Vietnam

**Corresponding author: Phan Vinh Think, E-mail: thinkpv@ntu.edu.vn*

Hydroxyapatite (HA) is a naturally polycrystalline mineral form of calcium apatite and has been considered to be an attractive material for applications in biomedical implant materials. In this study, HA was prepared from bovine bones by thermal method at different conditions. The optimal temperature of calcination was found to be 850 °C in 6 hours. The morphology of the as-prepared products was observed by using the scanning electron microscope (SEM). The crystallographic properties were evaluated by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR). And the thermal stability on heating was determined by thermal gravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TGA-DSC). These products have a high purity as potential biomaterials in bioengineering applications.

Keywords: hydroxyapatite, bovine bone, calcination, microparticle, SEM, FTIR, XRD, TGA-DSC

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА ИЗ КОСТИ КРУПНОГО
РОГАТОГО СКОТА С ПРИМЕНЕНИЕМ РЭМ, ФУРЬЕ-ИКС,
РД И ТГА-ДСК**

*Чан Тхи Хоанг Куен, Фан Винь Тхинь**

***Corresponding author: Phan Vinh Thinh, E-mail: thinhpv@ntu.edu.vn*

Гидроксиапатит (ГА) является природной поликристаллической минеральной формой апатита кальция и считается перспективным веществом для применения в биомедицинских имплантационных материалах. В данном исследовании ГК получали из костей крупного рогатого скота термическим методом при различных условиях. Было установлено, что оптимальная температура прокаливания составляет 850 °С в течение 6 часов. Морфологию полученных продуктов наблюдали с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа (РЭМ). Кристаллографические свойства оценивали с помощью рентгеновской дифракции (РД) и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС). Термическую стабильность при нагреве определяли методом термогравиметрического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГА-ДСК). Эти продукты имеют высокую чистоту в качестве потенциальных биоматериалов, применяемых в биоинженерии.

Ключевые слова: гидроксиапатит, кости КРС, прокаливание, микрочастицы, РЭМ, Фурье-ИКС, РД, ТГА-ДСК

Адрес для переписки: Vinh Thinh, E-mail: thinhpv@ntu.edu.vn

Introduction. Hydroxyapatite (HA) is a naturally occurring mineral form of calcium apatite with the chemical formula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, but it is usually written $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ to denote that the crystal unit cell comprises two entities. HA has resemblance to the major component and an artificial bone and teeth graft substitute. The molar ratio of calcium to phosphorus in hydroxyapatite is 1.67, which is similar to Ca/P ratio in bone (1.71), dentin (1.61) and enamel (1.63). Recently, HA has been used to fabricate biomaterials as a filler to replace damaged bone or as a coating in orthopedic, dental, and maxillofacial applications because of its very good biocompatibility, easy absorption and biological safety without cytotoxicity, genotoxicity, carcinogenicity, immunogenicity [1-5].

The properties of HA powders definitely depend on preparation methods. Hydroxyapatite can be produced from bovine bone by a combination of mechanical processes. This was done by crushing, boiling and calcining the bovine bone. The calcination process was carried out at a temperature of 1100° C with a time variation of 3 and 6 hours[6-7]. Each preparation was analyzed for particle size, mineralization kinetics, purity. The FTIR result confirmed the presence of phosphate (PO_4^{3-}), hydroxyl -OH and carbonate CO_3^{2-} groups in the powder. SEM displayed the surface morphology. All preparations were shown by X ray to have HA as the only calcium phosphate phase present [7].

In the work of Burmawi et al (2018) [8] micro structure morphology of hydroxyapatite from bovine bone powder was found out by using SEM. Then the FTIR results indicated the presence of CO_3^{2-} by the presence of C–O bonds at the peak of wavenumber 2026.99 cm^{-1} ; the presence of OH– group by the presence of O–H bond at the highest wavenumber of 2221.95 cm^{-1} ; the presence of the P–O bond at the wavenumber of 1019.69 cm^{-1} and 1087.03 cm^{-1} . So that, FTIR was utilized the vibrating energy of the hydroxyapatite constituent function group, which is the group of PO_4^{3-} , CO_3^{2-} group, and the (OH–) group.

X-ray diffraction results in the research of Khoo W. et al (2015) [6] showed that increasing the heating temperature to 900°C resulting in more intense, sharper and narrower diffraction peaks which determine the increasing of crystallinity and crystal size.

But after the sintering of bovine bone to produce hydroxyapatite, a weight loss of hydroxyapatite was observed because of three stages: loss of water, pyrolysis of the organic matrix and decarbonization and decomposition [9]. To investigate thermal stability and thermal response, in the work of Zec S. And Milonjic S. (2001) HA powders were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) simultaneously at heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. An obvious weight loss up to 425°C in TGA curve along with endothermic peak in DSC curve. This loss is due to evaporation of absorbed and lattice water. There is rapid weight loss of from 450°C to 780°C indicating the elimination of carbonates. At higher

780°C there was a stable region, which indicated the stability of HA at that temperature [10].

The aim of this study is to investigate the characterization of as-prepared HA from bovine bone by using SEM, XRD, FTIR and DTA-DSC methods. This research will enable to make progress in the development of biomaterials and the more and better utilization of waste.

Experiment

Materials. The raw material – fresh cortical bone of a mature bovine (2-3 years old) was purchased from Vinh Hai market of Nha Trang city of Vietnam.

Bovine bone sample preparation

Bones were cleaned with water and then cut into small pieces. The bones were boiled in water for 3 hours. The soft parts inside the bones were manually removed by washing with distilled water several times. The bone fragments were dried in an oven at 80°C for 72 hours. After that, dry fragments of bone were grinded into powder. Finally, the bovine bone powder was stored in a desiccator for further experiments.

Preparation of HA

HA was achieved by calcination in accordance with the work of Wasim M. et al (2014) [11]. The powder samples of HA were calcined in a furnace at 850°C for 6 hours at a heating rate of 5°C/min.

Characterization of HA powder

The characterization of HA after calcination were performed using scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray

diffraction (XRD) and differential thermal analysis-differential scanning calorimetry (DTA-DSC). The morphology and particle surface of the as-prepared products was characterized by SEM (FE SEM S4800 Hitachi, Japan). The crystallographic properties were evaluated by XRD (XRD-6100 Shimadzu, Japan), FTIR (FTIR-4600 Bruker, Germany). And the thermal stability on heating was determined by DTA-DSC (TGA-Labsys Evo S60/58988 Setaram, France).

Results and Discussion

The hydroxyapatite powder (Figure 1b) was obtained by sintering at 850°C at the heating rate of 5°C/min from the bovine bone (Figure 1a). The SEM image of the HA particles (Figure 1c) showed that the separation of the HA particles was significantly observed. HA particles had almost spherical shape with the diameter of approximately 150–300 nm.

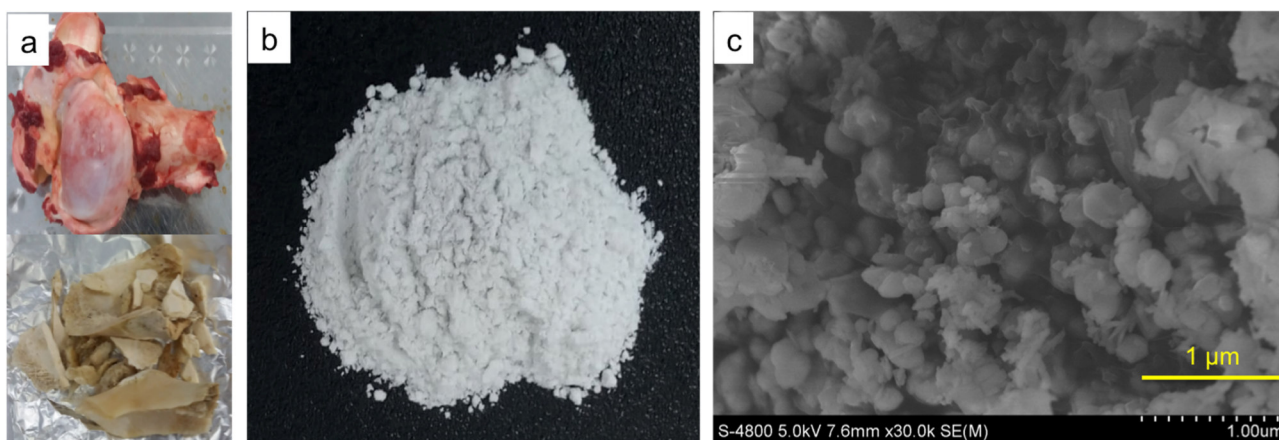


Figure 1. a) Raw and after-boiling bovine bone; b) HA powder; c) SEM image of the as-prepared HA particles after sintering at 850°C, 5°C/min.

In the work of Bano N. et al [12], natural HA was extracted from bovine bone by calcination at 600-1100°C. The particles had a soft agglomeration and had irregular shapes including small spheres and rods. Manalu J.L. et al [13] pointed out the effect of sintering temperature on the formation of HA. At 700°C, HA particles were observed with crystal size of 416 nm. At 850°C and 900°C, the crystallite size of

HA was found to be 600 and 833 nm, respectively. It can be suggested that the surface morphology that the crystallite size was depended on the temperature. In the thermal process, the tendency of particles to crystallize and agglomerate at high temperature caused to the formation of microstructured HA in the thermal process.

The thermo gravimetric analysis result (Figure 2) shows that there are six stages of weight loss that occurred during the heating process at the temperatures of 105.09°C; 272.07°C; 336.01°C; 442.05°C; 543.37°C and 603.55°C.

The first weight loss of 5.2 wt% was observed from 80.52°C to 147.92°C and was attributed to the removal of remaining and trapped water in bone. The following weight losses of 44.0 wt% from 236.23°C to 639.02°C occurred due to the decomposition and completely removal of organic components, such as collagen and protein in the bone structure. HA had relatively thermal stability from 600°C to 800°C. No weight loss was found. And the remaining structure (approximately 50.8 wt%) was composed of the hydroxyapatite phase as determined from the XRD analysis.

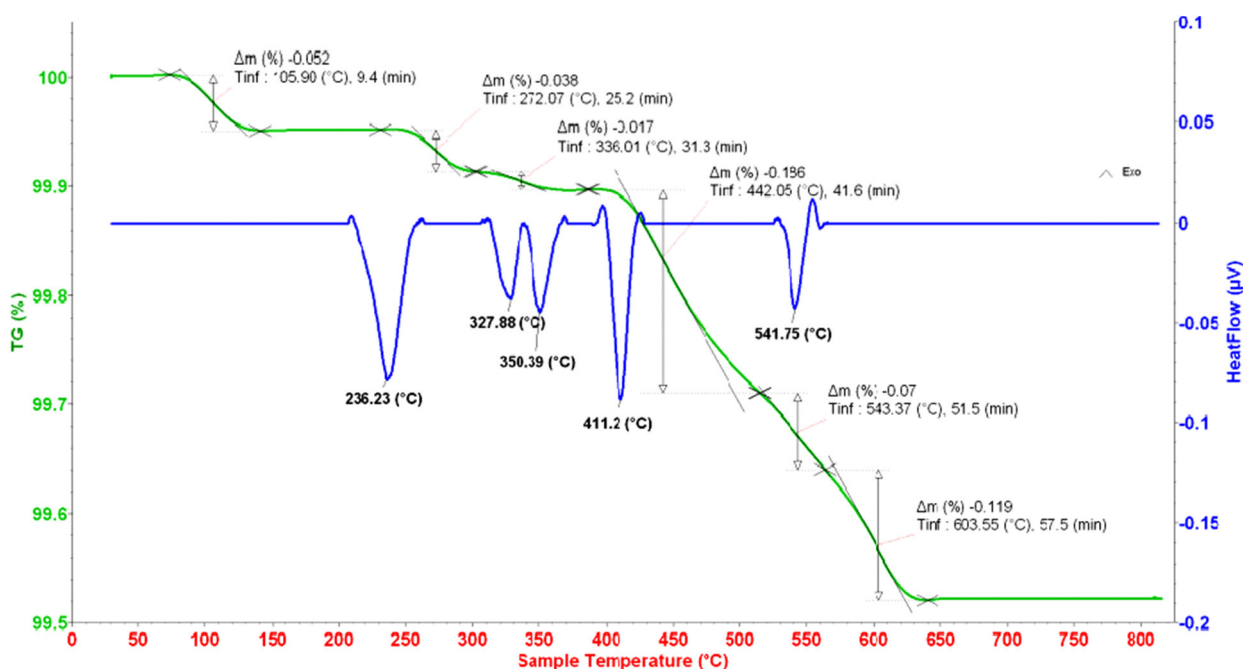


Figure 2. TGA and heat flow DSC-graphs of HA from bovine bone

The heat flow-DSC graph presented along the TGA curve in Figure 2 showed that the high and sharp exothermic peaks at 236.23°C; 327.88°C; 350.39°C; 411.2°C

and 541.75°C were associated with the burning of organic, carbonated compounds and collagen.

The XRD patterns (Figure 3) can index only peaks corresponding to HA powders. Secondary phase such as beta-tricalcium phosphate (β -TCP) appeared in insignificant amount. The broadening XRD peak of the crystalline HA determine the purity and good polycrystalline property of the as-prepared HA sample. Well-resolved characteristic peak of highest intensity for HAp was obtained at 2θ value of 32.01° corresponding to 211 plane. The phase formed was pure and matches well with standard pattern. The standard corresponding plane for HA (002, 210, 211, 112, 300, 202, 310, 113, 203, 312, 213, 321, 410, 303, 004) are well observed.

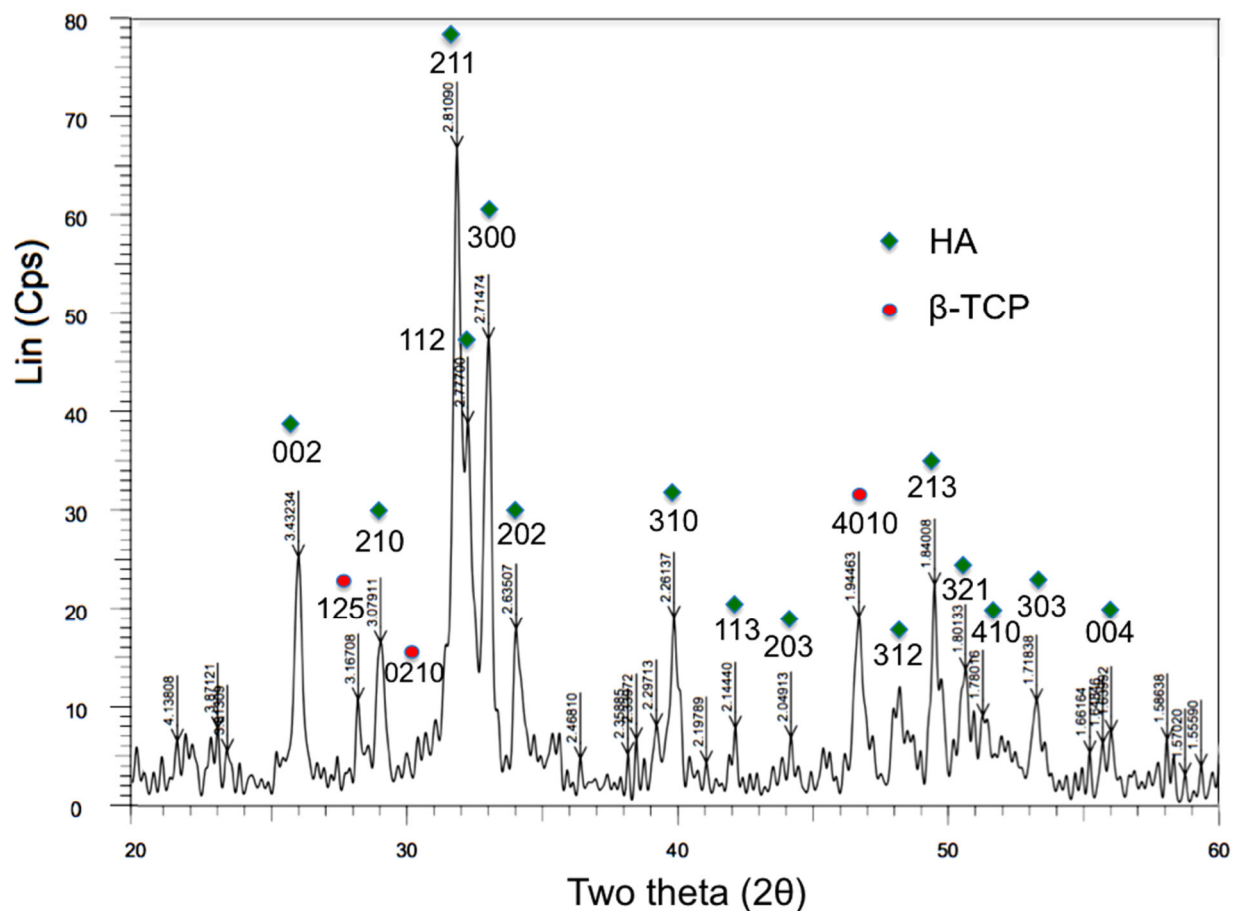


Figure 3. XRD patterns of the as-prepared HA

FTIR spectrum as shown in Figure 4 pointed out the characteristic absorption peaks of HA sample. The broad bands at 3432 and 1642 cm^{-1} were attributable to adsorbed water, while sharp peak at 3571 cm^{-1} was attributable to the stretching vibra-

tion of the lattice OH^- ions. The characteristic bands for PO_4^{3-} appear at 569, 602, 1049 and 1093 cm^{-1} . The observation of the asymmetric P–O stretching peak, together with the sharp peaks at 633, 602, 568 cm^{-1} correspond to the triply degenerate bending vibrations of PO_4^{3-} in hydroxyapatite. CO_3^{2-} group forms weak peaks between 870 and 880 cm^{-1} and more intensive peaks between 1460 and 1530 cm^{-1} . From the result, it was known that the producing hydroxide group and phosphate ion was observed while an insignificant amount of carbonate ion also was produced.

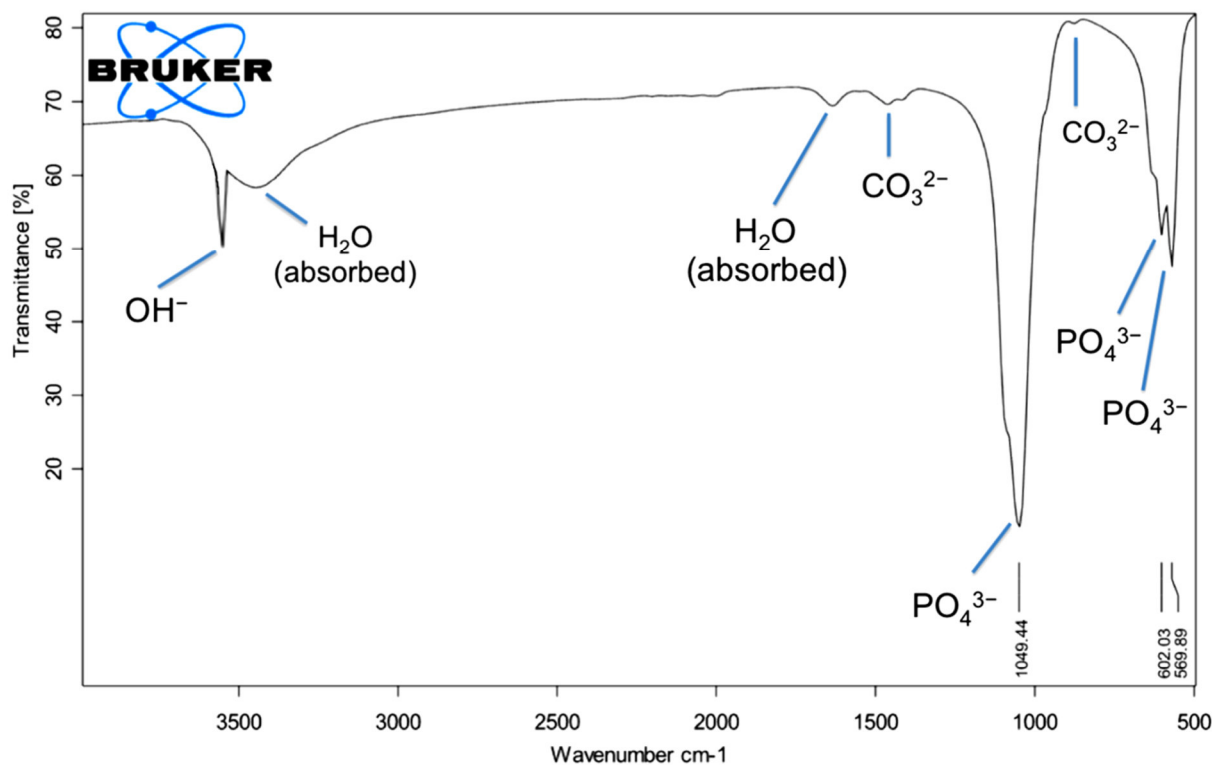


Figure 4. FTIR spectrum of hydroxyapatite from bovine bone

Conclusions. HA particles were successfully prepared from bovine bone. The morphology and particle surface of the as-prepared products, the crystallographic properties and the thermal stability on heating were determined. HA with high purity can further be used for potential applications such as bone tissue engineering scaffold materials and biomedical membranes.

References

1. Abidi S.S.A. and Murtaza Q. Synthesis and Characterization of Nano-hydroxyapatite Powder Using Wet Chemical Precipitation Reaction // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2014. vol. 30, no. 4, P. 307-310.
2. Kantharia N., Naik S., Apte S.K., Kheur M.G., Kheur S.M. and Kale B.B. Nano hydroxyapatite and its contemporary applications // *Journal of Dental Research and Scientific Development*. 2014. vol. 1, p.15-19
3. Muhammad A., Rashid A., Imran S, et al. Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural resources // *J. Mater. Sci.*, 2013.vol. 49, no. 4, P. 1461-1475,
4. Zhou H. and Lee J. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering // *Acta Biomater.*, 2011. vol. 7, no. 7, P. 2769-2781.
5. Ding T., Xue Y., Lu H. et al. Effect of Particle Size of Hydroxyapatite Nanoparticles on its Biocompatibility // *IEEE Trans Nanobioscience*, 2012. vol. 11, no. 4, P. 336-340.
6. Khoo W., Nor F.M., Ardhyanta H., and Kurniawan D., Preparation of Natural Hydroxyapatite from Bovine Femur Bones Using Calcination at Various Temperatures // *Procedia Manuf.*, 2015.vol. 2, P. 196-201
7. Yousif, A. E., and Kareem, M. M. Extraction Of Hydroxyapatite From Bovine Femur Bone By Thermal Decomposition Method // *i-manager's Journal on Future Engineering and Technology*, 2012. 7(2), P. 13-18.
8. Jamarun N. and Arief S. Characterization of Hydroxyapatite from Bovine Bone by Mechanical Combination Method // *International Journal of Engineering and Techniques*. 2018. vol. 4, no. 1, P. 6,
9. K. Tõnsuaadu, K.A. Gross, L. Plūduma, and M. Veiderma «A review on the thermal stability of calcium apatites» // *J. Therm. Anal. Calorim*, 2012.vol. 110, no. 2, P. 647-659.
10. S. Waheed, M. Sultan, T. Jamil, and T. Hussain «Comparative Analysis of Hydroxyapatite Synthesized by Sol-gel, Ultrasonication and Microwave Assisted Technique», *Mater. Today Proc.*, 2015. vol. 2, no. 10, Part B, P. 5477-5484.

11. M. Wasim, R.S. Malik, M.U. Tufail, A.U. Jutt, R. Ahmad, and K.M. Deen «Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder from Natural Bovine Bone», Journal of Biomimetics, Biomaterials and Tissue Engineering, 2014. [Online]. Available: <https://www.scientific.net/JBBTE.19.35>. [Accessed: 23-Nov-2019].

12. Bano N., Jikan S.S., Basri H. et al. Natural Hydroxyapatite Extracted From Bovine Bone // J. Sci. Technol., 2017. vol. 9, no. 2, 22-28.

13. Manalu J., Soegijono B., and Indrani D. J. Characterization of Hydroxyapatite derived from Bovine Bone // Asian J. Appl. Sci. 2015, vol. 3, no. 4. p. 758-765.

Чан Тхи Хоанг Нгуен – преподаватель, Нячангский университет (Nha Trang University), г. Нячанг, Вьетнам.

Фан Винь Тхинь - канд. хим. наук, преподаватель, Нячангский университет (Nha Trang University), г. Нячанг, Вьетнам.

ПЕРСОНАЛИИ

К 80-ЛЕТИЮ СЕЛЕМЕНЕВА ВЛАДИМИРА ФЕДОРОВИЧА



Крупный российский ученый в области ионной хроматографии, доктор химических наук, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, профессор Владимир Федорович Селеменов родился в 20 октября 1939 г. в Белгородской области в семье учителей. В 1957 г он поступил учиться на химический факультет ВГУ. Окончив его в 1962 г, был принят в аспирантуру кафедры аналитической химии ВГУ. Вся 45-летняя научно-педагогическая карьера В.Ф. Селеменова связана с этой кафедрой. Начиная с 1964 г, он работал инженером, научным сотрудником, ассистентом, доцентом кафедры. В 1993 г В.Ф. Селеменов защитил докторскую диссертацию, а в 1995 г ему было присвоено звание профессора. В 1998 г он был избран на должность заведующего кафедрой аналитической химии. Многолетняя творческая научная работа позволила ему сформировать научно-педагогический коллектив, работающий в новом научном направлении в рамках общей кафедральной проблемы «Теория и практика сорбционных процессов» – «Равновесные и неравновесные процессы с элементами самоорганизации при сорбции физиологически активных веществ ионообменниками».

Под его научным консультированием и руководством защищены 8 докторских и 22 кандидатских диссертаций. Им опубликовано в области физической и аналитической химии, химии физиологически активных веществ и экологии около 1000 научных работ, получено 36 патентов и авторских свидетельства на изобретения. В.Ф. Селеменов (в соавторстве) издал более 10 книг и учебных пособий, из которых следует отметить учебное пособие «Ионообмен-

ные методы очистки веществ» (1984) с грифом Минвуза РФ, учебное пособие «Физико-химические и биологические методы оценки качества лекарственных средств» (1999) с грифом Минздрава РФ, «Практикум по ионному обмену» (1999), «Практикум по технологии лекарственных форм заводского производства» (1998), монографии «Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов» (1989), «Фульвокислоты природных вод» (2001), «Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот» (2002), Физико-химические системы сорбат-сорбент-элюент в жидкостной хроматографии (2003), «Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии» (2004), «Меланоидины» (2004).



Ученый секретарь научных конференций «Иониты» д-р хим. наук, проф. Славинская Г.В. обсуждает программу конференции с проф. Селеменевым В.Ф.

Многие годы В.Ф. Селеменев был председателем оргкомитета Всероссийских конференций по ионному обмену («Иониты-1991, 1996, 2001, 2004, 2007, 2011, 2014»), с 1988 г председателем секции «Ионообменная хроматография» Научного совета по хроматографии АН СССР и РАН, заместителем редактора межвузовского сборника «Теория и практика сорбционных процессов». С 2000 г по настоящее время В.Ф. Селеменев является главным редактором

журнала «Сорбционные и хроматографические процессы», заместителем главного редактора журнала «Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация», членом редколлегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы», членом правления Экологического центра ВГУ, членом диссертационных советов по защите докторских и кандидатских диссертаций по физической химии, химии твердого тела, аналитической и органической химии.

Научные интересы В.Ф. Селеменова в первую очередь связаны с исследованиями взаимодействий в системе иониты – органические ионы (в частности, ионы физиологически активных веществ). Им впервые обнаружена корреляция между поляризуемостью, электроотрицательностью и селективностью обмена анионов аминокислот на высокоосновных анионитах. Показано, что ионообменное изотермическое пересыщение обладает «симметричностью» относительно ионных групп цвиттерлита и сорбентов. Эффект пересыщения аминокислот является общим свойством для катионитов (при $pH \geq pI$). Стабильность пересыщенных растворов определяется как строением гидратных структур в системе противоион-сорбент, так и наличием ионных граничных структур цвиттерлита, между которыми происходят туннельные переходы протона. Процессы пересыщения в наибольшей степени характерны для макропористых сорбентов по сравнению с их гелевыми аналогами. Им в соавторстве предложена модель ионообменного изотермического пересыщения аминокислот, включающая следующие стадии: 1) перезарядку ионов сорбата, 2) образование полиассоциатов аминокислоты в сорбенте, 3) вытеснение их во внешний раствор, 4) кристаллизацию цвиттерлита. Научной школой Селеменова на основании развитых представлений о структуре воды в сорбентах и механизме ионообменного изотермического пересыщения разработаны и научно обоснованы рекомендации по выделению смеси аминокислот в виде кристаллов из гидролизатов с использованием сорбента Стиросорб МХДЭ-100; по выделению индивидуальных цвиттерлитов из ферментационных сред; по безреагентному разделению близких по свойствам аминокислот (пролин + валин, фенилаланин + тирозин, тирозин + триптофан и др.) с использованием температурного фактора и

различий в константах протолита. Были предложены способы утилизации модифицированных анионитов в качестве комплекситов для извлечения ионов переходных металлов из сточных вод и как носителей для иммобилизации ферментов, разработаны оптимальные для конкретных технологических процессов способы регенерации сорбентов при выделении и разделении аминокислот из микробиологических сред и гидролизатов. Закономерности, предложенные В.Ф. Селеменевым, находят подтверждение при изучении сорбции не только аминокислот, но и пептидов, фосфолипидов, нуклеиновых кислот, ферментов.



Профессора Селеменев В.Ф. (слева) и Рудаков О.Б. на пробежке

В настоящее время в научном коллективе, возглавляемом Селеменевым В.Ф., проводятся исследования, связанные с физико-химическими основами мембранно-сорбционных процессов выделения и очистки физиологически активных веществ; изучение термодинамики неравновесных процессов в иони-

тах и мембранах; изучение физико-химических процессов в ионитах под действием температурных, электрических, магнитных и механических полей.

О его характере, интересах, увлечениях, жизненной позиции говорит изданная в 2014 г. Владимиром Федоровичем книга «Химия на бегу: Автобиографические миниатюры», в которой он повествует о жизненном пути человека, родившегося в конце 30-х годов прошлого века, пережившего Великую Отечественную войну и сформировавшегося как личность в эпоху Советского Союза. В ней изложены его жизненные кредо, принципы, которым он никогда не изменял, этапы его становления как ученого, мысли о пользе активного образа жизни, в частности бега на длинные дистанции, в развитии человека и в поддержании эффективности его интеллектуальной деятельности.

Главный редактор журнала «Химия, физика и механика материалов» Рудаков О.Б. выполнял свою докторскую диссертационную работу под началом В.Ф. Селеменева, вместе с ним он опубликовал более 100 книг, статей и материалов конференций. В военно-патриотическом клубе ВГУ «Память», которым руководил Владимир Федорович, Рудаков О.Б. участвовал в нескольких многодневных пробегах по местам боевой славы: Воронеж – Ленинград, Воронеж – Бородино – Куликовское поле – Прохоровка, Воронеж – Азов, Воронеж – Волгоград и др., пробежал 9 марафонов, плечом к плечу с Селеменевым им были пройдены несколько тысяч километров. За четверть века из наставника и коллеги Селемев стал Рудакову самым близким другом, приведем его стихи, посвященные Селеменеву В.Ф.:

Юбилей друга

Октябрь. Осень. День негожий.
Бредет под зонтиком прохожий,
С завидкой искоса глядит,
Как мимо в шортах семенит
Молодцевато мужичек,
Не угадать какой годок.
За сорок, может быть, с чуток...
Проходим просто невдомёк,
Как много пройдено дорог,

Восемь десятков – немаленький срок,
Тысячи верст самых разных дорог,
Сотни страниц напечатанных книг,
Сотни статей, ... и друзей... В этот миг
Есть о чем вспомнить... Скажу напрямик
Лучшие годы прошли, но, браток,
Есть о чем вспомнить – вот главный итог...
Было б здоровье и сердце в груди
Билось бы дальше, а что впереди

Какой уже намотан срок
Молодцеватым мужичком.
Поговорим сейчас о нем.
Ему уже за шестьдесят,
Вот так-то, брат.
Еще пяток накинь, браток...
А он бежит, а не лежит
С газеткой в мягком тюфяке,
Бежит, одевшись налегке,
Он все спешит, и не прожит
Его тот самый звездный час.
Горит звезда, и не угас,
Ни пыл страстей, ни дум костёр,
И крепок дух, и ум остёр.
Он от трудов заматерел
И до высот больших созрел!
Простой крестьянский паренек
Совсем забыл, какой годок
Ему пошел, но он сберег
Большое сердце, видит Бог!
Ему желаю, так держать!
Бежать, бежать, не отставать,
Чужим побед не отдавать!

Знать не дано нам, посмотрим в пути...
Мир так прекрасен, что стоит идти...
Дальше, всё дальше, иначе нельзя,
Рядом родные, коллеги, друзья,
Надо – поддержим, поможем, пойдем.
Давайте за это бокалы нальем!

О пользе бега

Куда бежишь, старик?
Не к смерти ль напрямик?
Нет, сынок, бегу в обход,
Не известно, кто вперед
Из нас к финишу дойдет!

От имени редакционной коллегии журнала, коллег, учеников и друзей искренне поздравляем Владимира Федоровича с Юбилеем, желаем ему здоровья, творческого долголетия и талантливых учеников!

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

Славинская Галина Владимировна – д-р хим. наук, профессор

Калач Андрей Владимирович – д-р хим. наук, профессор, начальник кафедры безопасности информации и защиты сведений, составляющих государственную тайну, ФКОУ ВО Воронежский институт ФСИН России

Кукина Ольга Борисовна – доцент кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 4 (23), 2019

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 30.12.2019.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 18,1. Уч.-изд. л. 13,7.
Тираж 500 экз. Заказ № 260
Цена свободная*

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

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