

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXI**

**№ 1**

Москва  
2017

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

Рецензент:  
Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXI,  
У78 № 1 (182). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 116 с.

В сборнике "Успехи в химии и химической технологии» опубликованы статьи по актуальным вопросам в области химической технологии, а также теоретической и экспериментальной химии в рамках мероприятия МКХТ-2017.

Сборник находится в открытом доступе, научные статьи включены в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) на платформе Elibrary.ru.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева, 2017

# Содержание

## *Химическая технология. Теоретическая и экспериментальная химия*

Манушина А.С., Урбанов А.В., Зырянов М.С., Сапронов А.О., Потапова Е.Н. <b>КОРРОЗИЯ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА В СРЕДЕ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО</b>	<b>6</b>
Зырянов М.С., Манушина А.С., Гильфанова Г.Р., Ахметжанов А.М., Потапова Е.Н. <b>РАЗРАБОТКА СОСТАВА БЕТОНА ДЛЯ ДЕКОРАТИВНОГО ОЗЕЛЕНЕНИЯ</b>	<b>9</b>
Сергеева Н.А., Сычева Л.И. <b>СВОЙСТВА МНОГОФАЗОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ</b>	<b>12</b>
Логинова Т.В., Сивков С.П. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ</b>	<b>15</b>
Островская Т.Е., Кривобородов Ю.Р. <b>ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ НА ГИДРАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ</b>	<b>17</b>
Осипова П.А., Лукина Ю.С., Свентская Н.В. <b>МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ ДЛЯ ХИРУРГИЧЕСКОЙ СТОМАТОЛОГИИ И ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ХИРУРГИИ</b>	<b>19</b>
Ивашина М.А., Кривобородов Ю.Р. <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ТЕХНОЛОГИИ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА</b>	<b>22</b>
Урбанов А.В., Манушина А.С., Дмитриева Е.А., Курдюмова С.Е., Потапова Е.Н. <b>РАЗРАБОТКА СТРОИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ ДЛЯ МАЛЫХ АРХИТЕКТУРНЫХ ФОРМ</b>	<b>25</b>
Зинин Е.В., Сычева Л.И. <b>ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВЫХ ВЯЖУЩИХ</b>	<b>28</b>
Зинина Э.М., Чакветадзе Д.К., Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ <math>Al_2O_3</math> НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ <math>Li_2O</math>-<math>SNO</math>-<math>P_2O_5</math></b>	<b>31</b>
Вострикова Н.О., Клименко Н.Н., Сигаев В.Н. <b>БЕСЦВЕТНОЕ БЕССВИНЦОВОЕ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩЕЕ ОПТИЧЕСКОЕ СТЕКЛО С ПОНИЖЕННОЙ ПЛОТНОСТЬЮ</b>	<b>34</b>
Липатьев А.С., Лотарев С.В., Липатьева Т.О., Пресняков М.Ю., Федотов С.С., Лопатина Е.В., Моисеев И.А., Сигаев В. Н. <b>МИКРОСТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАНАЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ В ЛАНТАНОБОРОГЕРМАНАТНОМ СТЕКЛЕ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ</b>	<b>37</b>

Шахгильдян Г.Ю., Липатьев А.С., Ветчинников М.П., Попова В.В., Лотарев С.В., Сигаев В.Н. <b>ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА НА ФОРМИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ МИКРООБЛАСТЕЙ В ЦИНКОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ</b>	<b>40</b>
Алексеев Р.О., Клименко Н.Н., Савинков В.И., Сигаев В.Н. <b>ЛАНТАНАЛЮМОБОРОСИЛИКАТНАЯ СИСТЕМА КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ</b>	<b>43</b>
Торшин А.О., Боровикова С.О., Потапова Е.Н. <b>ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК</b>	<b>46</b>
Волосова А.С., Сверчков А.М. <b>ПРОГРАММНОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ СБОРА И АНАЛИЗА ДАННЫХ ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ АТМОСФЕРЫ ГОРОДА МОСКВЫ</b>	<b>49</b>
Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Абрамова К.Ф. <b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА ВЕА</b>	<b>52</b>
Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Абрамова К.Ф. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА В МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН</b>	<b>54</b>
Квасова А.М., Невмятуллина Х.А. <b>РАЗРАБОТКА СТАНДАРТА ОРГАНИЗАЦИИ «НОРМАТИВНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ» В СООТВЕТСТВИИ С ИСО 9001-2015</b>	<b>56</b>
Сальников Е.Д., Дударов С.П. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ АЛГОРИТМА ЭВОЛЮЦИИ РАЗУМА ДЛЯ ЗАДАЧ МНОГОМЕРНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ</b>	<b>59</b>
Козлова О.А., Харитонов А.О. <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЕГО РАССЕВА</b>	<b>63</b>
Голубев Н.В., Игнатьева Е.С., Козлова Е.О., Сигаев В.Н. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ГАЛЛИЕВОСИЛИКОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ <math>Ni^{2+}</math></b>	<b>65</b>
Смирнова Г.Е., Османова О.С. <b>ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ АЭРОДРОМНЫХ СООРУЖЕНИЙ</b>	<b>67</b>
Курина А.И., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н. <b>МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПУЧКОМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРА</b>	<b>70</b>
Феоктистов А.В., Попова Н.А. <b>ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА И КОНЦЕНТРАЦИИ ДОБАВКИ БОРА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ</b>	<b>73</b>
Сенина М.О., Лемешев Д.О. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ</b>	<b>75</b>

Ермоченков И.М. Дубовенко Е.В. Садовский А.П. Суханова Е.А. Корнилова А.С. Аветисов И.Х. <b>ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ ВИБРИРУЮЩЕГО ТЕЛА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ</b>	<b>77</b>
Найденова Н.С. <b>ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ CALS-ТЕХНОЛОГИЙ НА ПРИМЕРЕ ТОПЛИВО- ЗАПРАВОЧНОГО КОМПЛЕКСА</b>	<b>80</b>
Лисова Н.С., Глебов М.Б. <b>ОЧИСТКА ХЛОРОФОРМА-СЫРЦА МЕТОДАМИ РЕКТИФИКАЦИИ И ХЕМОРЕКТИФИКАЦИИ</b>	<b>83</b>
Аунг Хтут Тху, Захаров А.И. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ</b>	<b>86</b>
Субчева А.Н., Субчева Е.Н., Аверина Ю.М. <b>НАНЕСЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ НА РЕЖУЩИЕ ХИРУРГИЧЕСКИЕ ИНСТРУМЕНТЫ МЕТОДОМ CVD</b>	<b>89</b>
Акиншин Д.В., Солощев А.В., Вартамян М.А., Макаров Н.А. <b>ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СПЕКАНИЯ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА</b>	<b>91</b>
Субчева Е.Н, Шумова В.С., Аверина Ю.М., Кареткин Б.А. <b>ПОЛУЧЕНИЕ КОРМОВОЙ ДОБАВКИ С ПРОБИОТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КУЛЬТИВИРОВАНИЕМ ШТАММА <i>L. PLANTARUM</i> НА ЖОМЕ ТОПИНАМБУРА</b>	<b>94</b>
Царевская О.О., Вартамян М.А. <b>ВЫСОКОПОРИСТАЯ ЯЧЕЙСТАЯ БИОСОВМЕСТИМАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ</b>	<b>96</b>
Чапанова И.В., Субчева Е.Н., Серцова А.А., Юртов Е.В. <b>ТРУДНОГОРЮЧИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ</b>	<b>99</b>
Козлова О.А., Харитонов А.О. <b>АНАЛИЗ ПРОЦЕДУРЫ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ СООТВЕТСТВИЯ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ</b>	<b>102</b>
Степаньков Е.К., Немятуллина Х.А. <b>КУБОК А. К. ГАСТЕВА – ИНСТИТУТ ПРИЗНАНИЯ ЛИДЕРСТВА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ</b>	<b>104</b>
Назаров Е.Е., Родимов О.И., Вартамян М.А., Макаров Н.А. <b>РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ SiC С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК</b>	<b>106</b>
Щербаков С.Г., Чередниченко А.Г., Федорков В.Г. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ 4-(4'-ЙОДФЕНИЛ)СТИЛЬБЕНА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ</b>	<b>109</b>
Чередниченко А.Г., Усов Н.Н. <b>ИДЕНТИФИКАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	<b>112</b>

УДК 544.032.7

Манушина А.С., Урбанов А.В., Зырянов М.С., Сапронов А.О., Потапова Е.Н.

## КОРРОЗИЯ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА В СРЕДЕ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

**Манушина Анна Сергеевна**, студент 2 курса магистратуры факультета инженерной химии,  
e-mail: manushina-1994@mail.ru

**Урбанов Андрей Витальевич**, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Зырянов Михаил Сергеевич**, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Сапронов Антон Олегович**, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Потапова Екатерина Николаевна**, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Рассмотрены процессы коррозии базальтового волокна в различных средах. Показано, что под действием щелочной среды происходит разрушение волокна. Для предотвращения коррозии и создания коррозионностойкого композита, необходимо, чтобы матрица характеризовалась рН менее 10.*

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, базальтовое волокно, коррозионная стойкость

## CORROSION OF BASALT FIBER IN THE ENVIRONMENT OF THE GYPSUM BINDER

Manushina A.S., Urbanov A.V., Zyryanov M.S., Saponov A.O., Potapova E.N.  
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The processes of corrosion of basalt fiber in various media are considered. It is shown that under the action of an alkaline medium, the fiber breaks down. To prevent corrosion and create a corrosion-resistant composite, it is necessary that the matrix has a pH of less than 10.*

**Keywords:** gypsum cement-pozzolanic binder, basalt fiber, corrosion resistance

Возведение современных зданий и сооружений требует применение материалов обладающих высокими эксплуатационными свойствами, такими как прочность на сжатие и растяжение, трещиностойкость и т.д. Одним из путей решения задач по совершенствованию эксплуатационных характеристик материалов является их армирование различными видами фибр минерального или органического происхождения. Перспективность использования неметаллических волокон в качестве дисперсного армирования подтверждено исследованиями, выполненными различными зарубежными и отечественными учеными [1].

Для исследований было выбрано гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) с активной минеральной добавкой метакаолин, модифицированное пластифицирующей и водоудерживающей добавками и редиспергируемым полимерным порошком. Оптимальное содержание функциональных добавок было выбрано по проведенным ранее исследованиям [2].

Изучение влияния различных по природе волокон - полипропиленового, базальтового, полиакрилового и высокомодульного стекловолокна (волокна вводили в ГЦПВ в количестве 0,4 %) на

свойства ГЦПВ показало, что наилучшими характеристиками через 28 сут твердения обладает состав с базальтовым волокном [3]. Однако проведенный электронно-микроскопический анализ показал, что после 90 сут базальтовое волокно в среде гипсоцементно-пуццоланового вяжущего начинает корродировать.

Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, твердевшее 7 характеризуется довольно неотчетливой структурой (рис. 1 а), портландита не наблюдается, дигидрат сульфата кальция кристаллизуется в виде гексагональных призм. К 28 сут кристаллизация новообразований значительно улучшается (рис. 1 б), а к 365 сут твердения происходит рост и срастание кристаллов (рис. 1 в).

В присутствии базальтового волокна фазовый состав гидратных новообразований не изменяется. На электронно-микроскопических снимках видно, что через 7 и 28 сут гидратации волокно покрывается продуктами гидратации вяжущего (рис. 1 г, д), а через 3 мес начинается разрушение поверхности базальтового волокна (рис. 1 е, ж), а через 365 сут базальтовых волокон не наблюдается вообще (рис. 1 з).

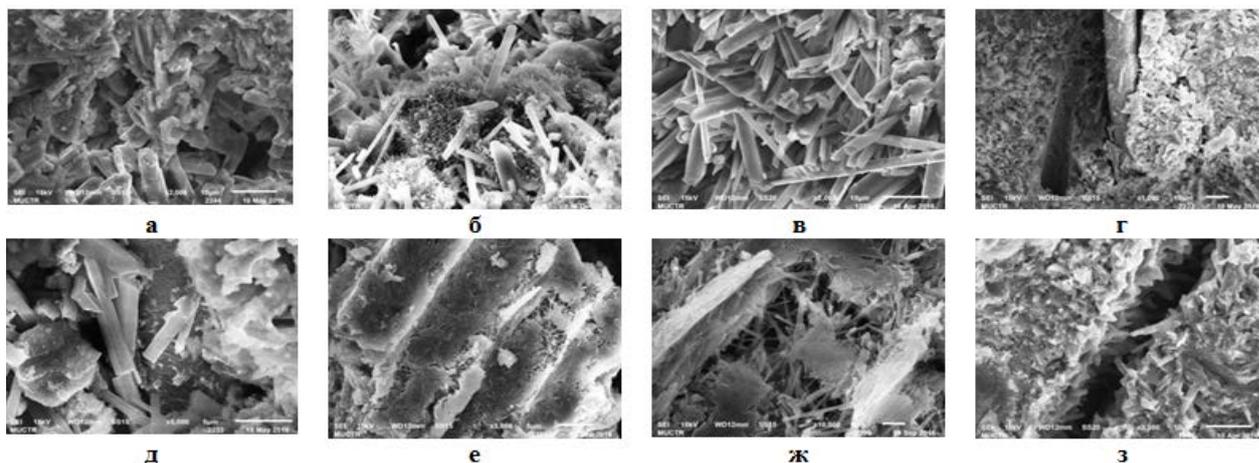


Рис. 1. Микроструктура гипсоцементно-пуццоланового камня, твердевшего 7 (а, г), 28 (б, д), 90 (е, ж) и 365 сут (в, з); а - в – ГЦПВ без волокон; г – з – с базальтовым волокном.



Рис. 2. Структура базальтового волокна: а – алюмосиликатный остов в разрезе; б – исходное волокно; в – волокно после кипячения в насыщенном растворе извести; г – волокно после кипячения в 5 %- ном растворе NaOH

На основании проведенных исследований выявлена слабая стойкость базальтового волокна в щелочной среде гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, поэтому были проведены дополнительные исследования коррозии базальтового волокна в щелочной среде.

Для оценки химической стойкости базальтового волокна проведены исследования по его кипячению в насыщенных растворах различных вяжущих по методике П. А. Пащенко [4]. Образцы исходного базальтового волокна кипятили в насыщенных растворах гипсового, гипсоцементно-пуццоланового и цементного вяжущего в течение 4 час. В качестве сравнения проводили кипячение волокна также в растворе гидроксида кальция и в 5 %-ном растворе NaOH.

Базальтовое волокно представляет собой аморфный полимер, в основе которого лежит алюмосиликатный остов. Каждый атом кремния или алюминия связан с четырьмя атомами кислорода и имеет тетраэдрическую координацию (рис. 2 а).

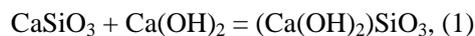
Исходное базальтовое волокно имеет длину 4-6 мм и диаметр 10-14 мкм и характеризуется зеркальным блеском (рис. 2 б). При взаимодействии с насыщенным раствором извести и 5 % раствором щелочи происходит постепенное разрушение связей Si – O – Si и Al – O – Al, что приводит к выщелачиванию компонентов  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  из структуры под действием OH-группы. В связи с этим происходит размягчение структуры

базальтового волокна, которое, в свою очередь стремится понизить свою поверхностную энергию, возникающую из-за разрушения структуры, и меняет свою форму (рис. 2 в – 2 г).

Проведенный электронно-микроскопический анализ показал, что исходное базальтовое волокно до кипячения характеризуется ровной и гладкой поверхностью (рис. 3 а). Диаметр исходного волокна составляет 11,7 мкм. После кипячения в насыщенном растворе гипсового вяжущего видны незначительные дефекты (рис. 3 б), которые вероятно вызваны окислением  $Fe^{2+}$ , входящего в состав базальтового волокна, до состояния железа  $Fe^{3+}$ . Диаметр волокна увеличивается до 13,0 мкм.

Известно, что стойкость волокон значительно снижается в матрицах, имеющих pH среды выше 10, что подтверждается изменением внешнего вида волокна, прокипяченного в насыщенном растворе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (рис. 3 в).

При кипячении базальтового волокна в насыщенном растворе портландцемента установлено, что выщелачивание базальтового волокна в щелочном растворе под действием гидроксида кальция протекает по реакции 1:



В процессе выщелачивания наблюдается изменение диаметров волокон до 16,3 мкм (рис. 3 г).

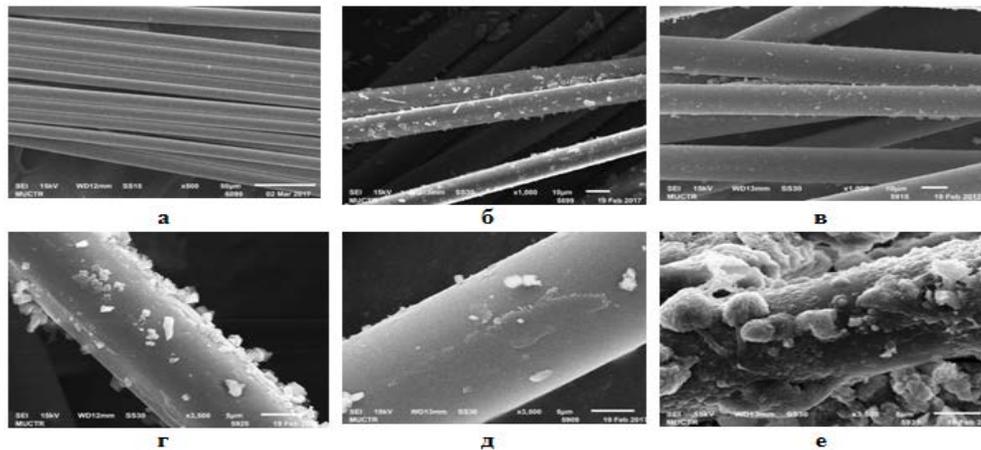


Рис. 3. Микроструктура базальтового волокна: а – исходное волокно; б - е - после кипячения в насыщенных растворах гипсового вяжущего (б), гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (в), портландцемента (г), извести (д) и 5 %-ном растворе NaOH (е)

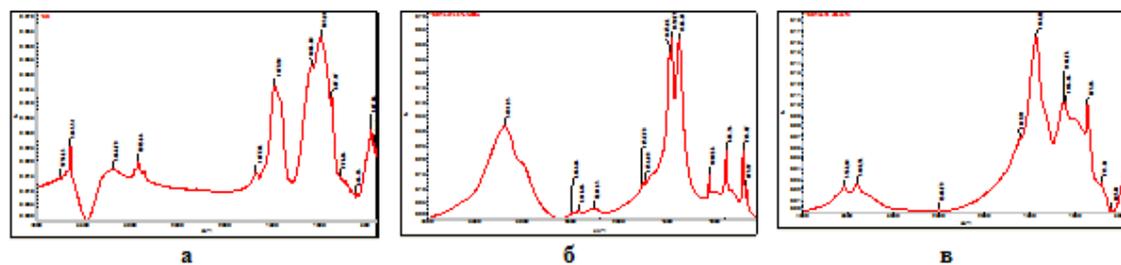


Рис. 4. ИК-спектры базальтового волокна: а – исходное, б – после кипячения в 5 % растворе NaOH, в – после кипячения в насыщенном растворе извести

При кипячении в насыщенном растворе извести диаметр волокна увеличивается до 13,83 мкм, вероятно волокно поглощает из раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . На рис.3 д видны следы взаимодействия волокна с известью.

При кипячении в 5 %-ном растворе NaOH поверхность волокна стала полностью дефектной (рис.3 е). Взаимодействие с NaOH приводит к увеличению диаметра волокна до 14,1 мкм, т.к. волокно интенсивно поглощает из раствора гидроксид натрия. Это приводит к снижению pH до 13,02.

Полученные результаты подтверждаются методом ИК-спектрии. Для базальтового волокна характерны полосы в областях  $3100\text{-}3700\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания OH групп),  $1150\text{-}1000\text{ см}^{-1}$  (колебания связи Si-O-Si в цепочечных и ленточных кремнекислородных структурах),  $600 - 900\text{ см}^{-1}$  (колебания  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ) и  $400 - 800\text{ см}^{-1}$  (колебания  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ) (рис.4 а). После кипячения в 5 %-ном растворе NaOH и насыщенном растворе извести появляются дополнительные полосы  $1451, 1475$  и  $1432\text{ см}^{-1}$  (деформативные колебания Ca-O), и  $1376$  и  $1142\text{ см}^{-1}$ , (колебания Fe (II)) и происходит смещение полос валентных и деформационных колебаний в областях  $700\text{-}1700$  и  $3000\text{-}3700\text{ см}^{-1}$  (рис. 4 б, в).

Таким образом, полученные результаты подтверждают положение, что стойкость базальтовых волокон значительно снижается в матрицах, имеющих pH среды выше 10. Поэтому наиболее простым решением повышения щелочестойкости базальтового волокна является изменение состава матрицы вяжущего. Однако

следует учесть, что матрица композиционных материалов задает основные физико-химические свойства композитов, поэтому введение каких-либо новых компонентов в ее состав может привести к существенному изменению свойств композита, например, потере механических или функциональных свойств.

#### Список литературы

1. Bangi M.R., Horiguchi T. Effect of fibre type and geometry on maximum pore pressures in fibre-reinforced high strength concrete at elevated temperatures// Cement and Concrete Research. – 2012. – № 42. – P. 459-466.
2. Манушина А. С., Ахметжанов А. М., Потапова Е. Н. Влияние добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – т. 29. – № 7 (166). – С. 59-61.
3. Potapova, E., Manushuna, A., Urbanov, A. Einfluss verschiedener Fasern bei Anwendung von Gips-Zement-Puzzolan-Binden/ 3. Weimar Gypsum Conference. 14. - 15. Marz 2017. Weimar, 2017, Weimar. – P. 54-63.
4. Пашенко А.А. Армирование неорганических вяжущих минеральными волокнами. – М.: Стройиздат, 1988. – 200 с. (Наука - строительному производству).
5. Сарайкина К. А., Семкова Е. Н. Исследование процесса выщелачивания минеральных волокон в цементной среде//Наука. Технологии. Инновации: материалы всерос. науч. конф. – Новосибирск, – 2012.

УДК 666.942.2

Зырянов М.С., Манушина А.С., Гильфанова Г.Р., Ахметжанов А.М., Потапова Е.Н.

## РАЗРАБОТКА СОСТАВА БЕТОНА ДЛЯ ДЕКОРАТИВНОГО ОЗЕЛЕНЕНИЯ

**Зырянов Михаил Сергеевич**, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: chuck5621@mail.ru;

**Манушина Анна Сергеевна** студент 2 курса магистратуры факультета инженерной химии;

**Гильфанова Галина Радиковна**, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Ахметжанов Азат Мухаррямович**, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Потапова Екатерина Николаевна**, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Изучено совместное влияние гиперпластификатора, редиispersируемого полимерного порошка и биоцидной добавки на свойства портландцемента. Показано, что при введении добавок в оптимальном количестве повышается прочность и морозо- и коррозиестойкость, снижается пористость и водопоглощение цементного камня. На основании проведенных исследований разработан состав бетона для декоративного озеленения.*

**Ключевые слова:** портландцемент, добавки, прочность, пористость, морозостойкость, коррозиестойкость

## DEVELOPMENT OF THE COMPOSITION OF THE CONCRETE FOR DECORATIVE LANDSCAPING

Zyryanov M.S., Manushina A.S., Gilfanova G.R., Akhmetzhanov A. M., Potapova E.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The joint effect of a hyperplasticizer, a redispersible polymer powder and a biocidal additive on the properties of Portland cement was studied. It is shown that when adding additives in the optimum amount, the strength and frost and corrosion resistance increase, the porosity and water absorption of the cement stone decrease. Based on the studies carried out, a concrete composition for decorative landscaping was developed.*

**Keywords:** portlandcement, additives, strength, porosity, frost resistance, corrosion resistance

В современном мире материалы из бетонов и цементов находят широкое применение для строительства и отделки зданий различного назначения. К таким материалам предъявляют большие требования по прочностным характеристикам, плотности, морозостойкости, а также характеристикам, которые связаны с декоративными возможностями материала [1-2].

Одним из основных видов направлений в развитии дизайна современных материалов является имитация природных фактур и сочетание их с живым озеленением, например, вертикальное озеленение.

Существует два метода вертикального озеленения: классический и современный. Первый подразумевает выращивание вьющихся растений и лиан, что со временем приводит к разрушению структуры стен из-за корневой системы растений. Современный же метод более декоративный и позволяет использовать больше видов растений, однако, он более сложный по конструкции. Решением это проблемы является выращивание растений на поверхности современных материалов, таких как цемент и бетон [3]. Однако известно, что растения в своем развитии могут выделять

различные органические кислоты, что пагубно может отразиться на долговечности цементов и бетонов.

В связи с этим, целью данной работы является разработка состава бетона, на поверхности которого могут расти декоративные растения.

При разработке состава использовались следующие материалы: портландцемент «Тулацемент» ЦЕМ I 42,5 Н, пластифицирующая добавка – гиперпластификатор (ГП) Melflux 2641 F, редиispersируемый полимерный порошок (РПП) – Vinnapas 8034 Н, биоцидполигексаметилгуанидин фосфат двузамещенный (ПГМФ-ф).

Для предотвращения роста на поверхности материала плесени и грибов, а также для повышения стойкости к биокоррозии вводилась биоцидная добавка ПГМГ-ф. На первом этапе разработки состава было изучено влияние ПГМФ-ф на прочностные характеристики портландцемента. Проведенные исследования позволили установить, что при введении добавки в количестве 3,0 %, с одной стороны, не происходит снижения прочности цементного камня, а с другой стороны, цементный камень не подвергается биокоррозии. Поэтому при

всех дальнейших исследованиях вводили добавку ПГМФ-ф в количестве 3,0 %.

Затем было изучено влияние пластифицирующей добавки и редуспергируемого полимерного порошка на свойства портландцемента (табл. 1).

Введение ГП снижает нормальную густоту вяжущего на 4,0-7,5 % по сравнению с бездобавочным составом, незначительно уменьшает пористость. При введении 0,1 % ГП время начала схватывания цементного теста практически не

изменилось, а конец сократился примерно на 60 мин. Увеличение содержания пластификатора приводит к сокращению сроков схватывания, что можно объяснить меньшим количеством воды затворения. Повышение содержания ГП оказывает большое влияние на изменение водопоглощения вяжущего. Так для состава 4(0,3 % ГП) водопоглощение составляет 8,4 %, что на 9,5 % меньше по сравнению с бездобавочным (состав 1).

Таблица 1. Влияние состава портландцемента на его свойства

Состав	Добавка		Свойства портландцемента					
	наименование	содержание, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин		П <sub>общ</sub> , %	W, %	Снижение прочности после 20 циклов замораживания-оттаивания, %
				Начало	Конец			
1			30,0	65	165	9,7	17,9	13,7
2	ГП	0,1	26,0	60	100	9,2	14,0	12,5
3		0,2	25,0	80	95	9,0	11,3	6,3
4		0,3	22,5	20	50	8,5	8,4	3,6
5	РПП	0,3	30,0	95	120	9,3	16,5	12,9
6		0,5	30,0	35	60	8,8	14,4	6,8
7		1,0	30,0	50	75	8,2	12,2	2,4

Прочность вяжущего возрастает со временем твердения. Цементный камень с пластифицирующей добавкой характеризуется высокими значениями прочности. Так наибольшей прочностью – 38,3 МПа при изгибе и 92,5 при сжатии обладает состав 4 (рис.1).

Исследование на морозостойкость образцов цементного камня проводилось по ускоренному методу с предварительным насыщением в 5-% водном растворе NaCl. Материал считается морозостойким, если прочность образцов при испытании их на сжатие падает не более чем на 10 %. Морозостойкость образцов повышается при увеличении содержания пластифицирующей добавки. Так, если для бездобавочного состава падение прочности составило 13,7 %, то при введении 0,3 % ГП – только на 3,6 %.

Введение РПП не оказывает влияния на изменение нормальной густоты вяжущего, незначительно снижает пористость. Водопоглощение понижается с увеличением концентрации редуспергируемого полимерного порошка: наименьшим водопоглощением (12,2 %) характеризуется состав 7, содержащий 0,3 % РПП. При одинаковой водопотребности данная добавка по-разному влияет на сроки схватывания теста. При введении 0,3 % РПП начало схватывания возрастает с 65 до 95 мин, а конец схватывания сокращается с 165 до 120 мин. При введении 0,5 % РПП происходит сокращение как начала, так и конца сроков схватывания. При дальнейшем увеличении РПП до 1,0 % наблюдается опять повышение сроков схватывания.

Все составы с редуспергируемым полимерным порошком характеризуются прочностью на % больше, по сравнению с бездобавочным составом. Наибольшие показатели характерны для состава 6, содержащего 0,5 % РПП – прочность при изгибе 29,3 МПа, прочность при сжатии 81,0 МПа (см. рис.1).

Морозостойкость образцов повышается при увеличении содержания редуспергируемого полимерного порошка. Снижение прочности после 20 циклов замораживания-оттаивания составило 12,9-2,4 %.

На основании полученных результатов для дальнейшей работы был выбран состав, содержащий 0,3 % ГП и 0,5 % РПП.

Следующим этапом разработки состава является введение в него заполнителя – песка, это необходимо для снижения водопотребности, сроков схватывания, и увеличению прочностных характеристик.

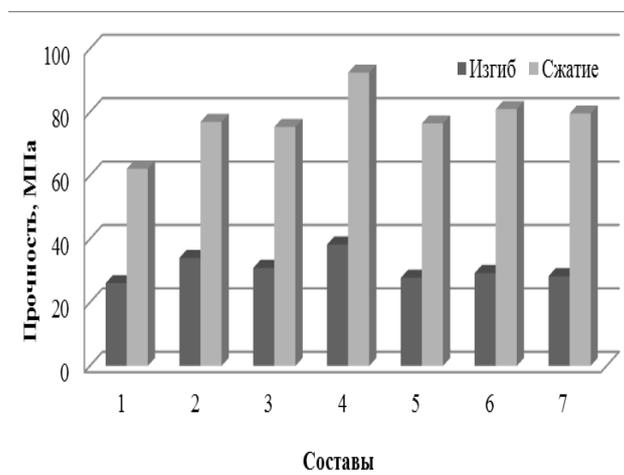


Рис.1. Влияние добавок на прочность портландцемента в возрасте 28 сут (составы по таблице 1)

Полученные результаты показывают (рис. 2), что при введении 1 части песка прочность возрастает, а при увеличении количества – падает, при этом увеличивается пористость, водопоглощение, снижается морозостойкость (табл. 2).

Коррозионная стойкость бетонов зависит от природы заполнителя, а также от содержания добавок. Вяжущее признается нестойким к агрессивной среде, если  $K_c < 0,8$ . Наибольшей коррозионной стойкостью обладает состав 9 – 0,85 (табл.2).

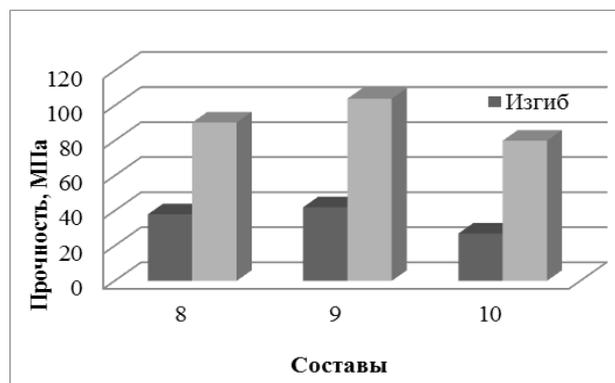


Рис. 2. Прочность мелкощепёночного бетона - в возрасте 28 сут.

Таблица 2. Свойства цементно-песчаных смесей

Состав	Добавка	Цемент: песок	Свойства бетона			
			П <sub>общ</sub> , %	W, %	$K_c$	Снижение прочности после 20 циклов замораживания-оттаивания, %
8	ГП + РПП + ПГМГ-ф	-	6,3	6,2	0,81	1,3
9		1:1	5,9	3,4	0,85	1,3
10		1:2	8,0	4,9	0,83	2,2

На основании полученных результатов был разработан состав и изготовлено бетонное изделие с декоративным озеленением (рис.3).



Рис.3. Бетонное изделие с декоративным озеленением

Таким образом, на основании выполненных исследований был разработан состав (цемент,

содержащий 0,3 % ГП, 0,5 % РПП и 0,3 % ПГМГ-фприсоотношение цемент: песок 1:1), который соответствует дальнейшей задаче – проектированию изделия из заданного состава для вертикального озеленения.

### Список литературы

1. Russiapost. Вертикальные сады Патрика Бланка. [Электронный ресурс]: офиц. сайт. г. Москва – Режим доступа: <http://www.russiapost.su/archives/4208> – Дата обращения: 28.03.2017.
2. Биологическая коррозия бетона. [Электронный ресурс]: офиц. сайт. г. Москва – Режим доступа: [http://www.snip8.narod.ru/article/article\\_concrete\\_biocorrosion.html](http://www.snip8.narod.ru/article/article_concrete_biocorrosion.html) – Дата обращения: 28.03.2017.
3. Лысков А.Б. Вертикальное озеленение. М.: Фитон+, – 2012.–136 с.

УДК 666.91

Сергеева Н.А., Сычева Л.И.

**СВОЙСТВА МНОГОФАЗОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ**

**Сергеева Нина Александровна** студентка 1 курса магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

**Сычева Людмила Ивановна** к.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: [lis@rctu.ru](mailto:lis@rctu.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Изучено влияние состава на свойства многофазовых гипсовых вяжущих. Показано активирующее влияние полугидрата сульфата кальция на процесс гидратации и твердения ангидрита. Определены перспективные составы многофазовых гипсовых вяжущих для дальнейшего применения их в производстве сухих строительных смесей.*

**Ключевые слова:** многофазовые гипсовые вяжущие, нерастворимый ангидрит, гипсовый камень.

**THE PROPERTIES OF MULTIPHASE GYPSUM BINDERS**

Sergeeva N.A., Sycheva L.I.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The influence of the composite on the properties of multiphase gypsum binders was investigated. The activating effect of calcium sulfate hemihydrate on the process of hydration and hardening of anhydrite is shown. The perspective mixtures of multiphase gypsum binders has been determined for future uses them for dry building mixtures manufacture.*

**Key words:** multiphase gypsum binders, insoluble anhydrite, gypsum.

Гипсовые вяжущие и материалы на их основе относятся к числу перспективных видов строительных материалов. Материалы на основе гипсового вяжущего обладают относительно малой плотностью, высокой пористостью, огнестойкостью, хорошей тепло- и звукоизоляцией. Производство многофазовых гипсовых вяжущих составляет около трети мирового производства гипсовых вяжущих. Однако в России исследования в области получения многофазовых гипсовых вяжущих недостаточны для их широкого применения.

Целью работы было получение многофазовых гипсовых вяжущих различного состава и изучение их свойств.

Многофазовые гипсовые вяжущие (МГВ) были приготовлены из строительного гипса и ангидритового вяжущего, полученного обжигом гипсового камня в муфельной печи при 750°C в течение 2 часов.

Нормальную консистенцию гипсового вяжущего определяли на вискозиметре Сутгарда и она составила 54%. Гипсовое вяжущее имело короткие сроки схватывания: начало – 5 минут, конец – 9 минут. Нормальная плотность (НГ) ангидритового вяжущего, которую определяли на приборе Вика, составила 42%.

Для исследования свойств МГВ были приготовлены девять состав с различным содержанием гипсового и ангидритового вяжущих. Содержание каждого компонента в составе МГВ изменялось от 10% до 90%.

Нормальную плотность МГВ определяли на вискозиметре Сутгарда и на приборе Вика (таблица 1), так как в различных составах преобладает либо

гипсовое вяжущее, нормальную консистенцию которого определяют на вискозиметре Сутгарда, либо ангидритовое вяжущее, нормальную плотность которого определяют на приборе Вика. Нормальная плотность практически не изменялась для различных составов МГВ не зависимо от метода ее определения.

Для определения влияния способа оценки нормальной плотности на прочность был заформован состав МГВ с содержанием 70% гипсового вяжущего (ГВ) и 30% ангидрита (А) с нормальной плотностью, определенной различными способами.

**Таблица 1. Нормальная плотность многофазовых гипсовых вяжущих**

Состав	Метод определения НГ	НГ, %
90ГВ+10А	Прибор Вика	37
	Вискозиметр Сутгарда	54
80ГВ+20А	Прибор Вика	38
	Вискозиметр Сутгарда	53,5
70ГВ+30А	Прибор Вика	39
	Вискозиметр Сутгарда	53
60ГВ+40А	Прибор Вика	38,5
	Вискозиметр Сутгарда	52,5
50ГВ+50ГВ	Прибор Вика	38
	Вискозиметр Сутгарда	52

Прочность вяжущего, нормальная консистенция которого определена с помощью вискозиметра Сутгарда и равная 53%, была значительно ниже, чем вяжущего с нормальной плотностью 39%, которую определяли на приборе Вика (рис.1). В обоих случаях тесто обладало хорошей удобоукладываемостью и равномерно заполняло форму.

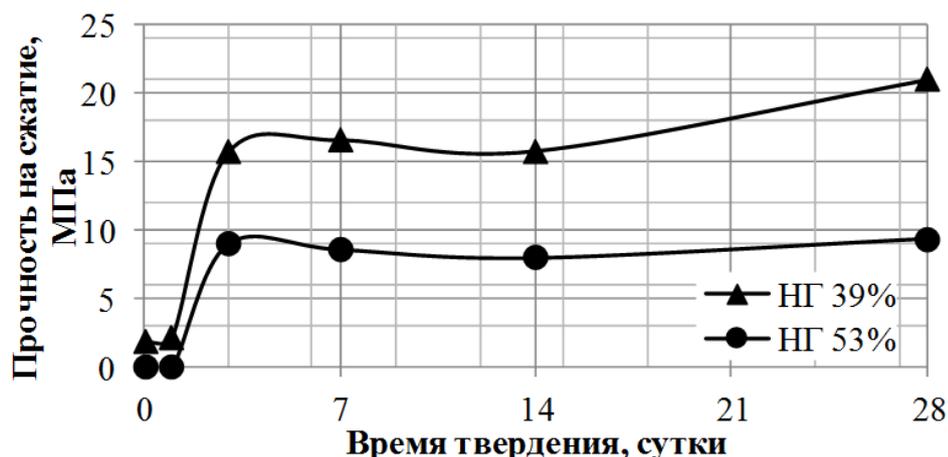


Рис.1. Прочность многофазового гипсового вяжущего состава «70%ГВ + 30%А»

В последующем нормальную плотность и сроки схватывания всех составов МГВ и ангидритового вяжущего определяли на малом приборе Вика (таблица 2). Гипсовое вяжущее и МГВ твердели на воздухе.

Таблица 2. Свойства гипсовых вяжущих

Состав вяжущих	НГ,%	Сроки схватывания, мин - сек	
		начало	конец
90ГВ+10А	37	7-30	13-30
80ГВ+20А	38	8-00	14-00
70ГВ+30А	39	8-00	15-30
60ГВ+40А	38,5	8-00	14-30
50ГВ+50ГВ	38	8-30	15-00
40ГВ+60А	38,5	8-30	16-00
30ГВ+70А	38	8-30	17-00
20ГВ+80А	39,5	10-30	18-30
10ГВ+90А	40,5	13-30	28-00
Гипсовое вяжущее	54	4-50	8-50
Ангидритовое вяжущее	43	-	-

Как уже было отмечено, нормальная плотность МГВ не значительно снижалась при увеличении в них доли ангидрита. Сроки схватывания всех составов МГВ увеличились по сравнению с гипсовым вяжущим с 5 до 14 минут (начало схватывания) и с 9 до 28 минут (конец схватывания).

Известно, что процесс гидратации ангидритового вяжущего происходит очень медленно, поэтому для ускорения его гидратации необходимы добавки, которые активизируют процесс твердения. В проведенных ранее

исследованиях нами было установлено, что гидратация нерастворимого ангидрита может быть активирована присутствием растворимого ангидрита в МГВ [1]. Изучая процесс твердения ангидрита в составе МГВ, можно сделать вывод, что ангидрит подвергается значительной гидратации уже в первые сутки, что скорее всего связано с активизирующим действием полугидрата сульфата кальция, представленного в МГВ строительным гипсом, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа (рис.2).

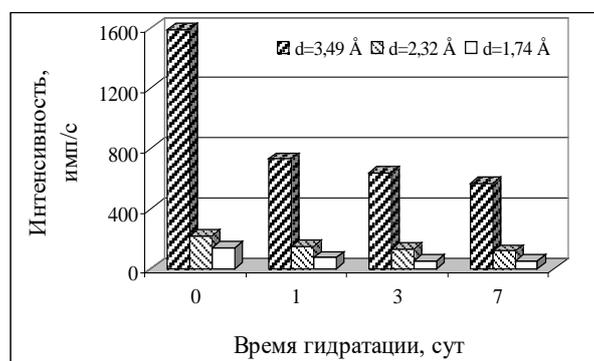


Рис.2. Изменение интенсивности дифракционных максимумов ангидрита при твердении МГВ

На рентгене интенсивности дифракционных максимумов ангидрита в гидратированном образце МГВ значительно снижаются уже к 1 суткам гидратации.

МГВ имеют высокую прочность на сжатие и большую скорость набора прочности по сравнению с гипсовым вяжущим, что подтверждает активную гидратацию ангидрита в присутствии полугидрата сульфата кальция в МГВ (рис.3).

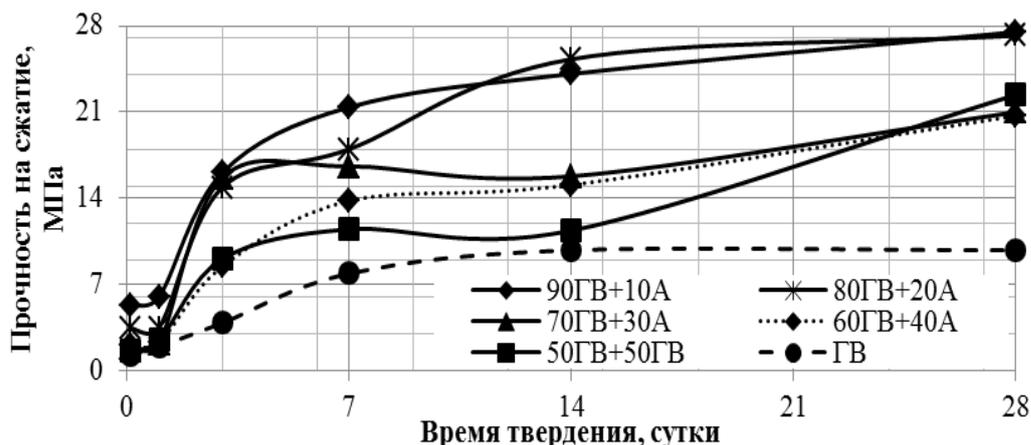


Рис.3. Прочность многофазовых гипсовых вяжущих

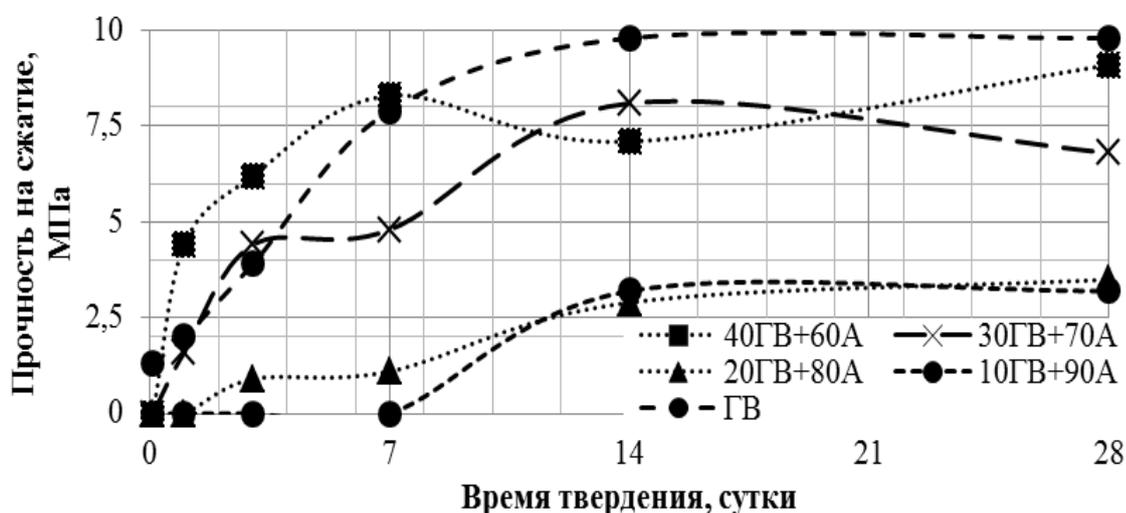


Рис.4. Прочность многофазовых гипсовых вяжущих

На 3 сутки твердения МГВ с содержанием 50% гипсового вяжущего и 50% ангидрита имеет прочность 9 МПа, а на 28 сутки – 22 МПа. МГВ состава 90% гипсового вяжущего и 10% ангидрита на 3 сутки твердения имеет прочность 16 МПа, а на 28 сутки – 27 МПа. В то время как гипсовое вяжущее имеет максимальную прочность 10 МПа.

Сравнивая результаты измерения прочности гипсового вяжущего и МГВ на его основе, можно сделать вывод, что МГВ с содержанием более 50% ангидрита имеют прочность ниже, чем гипсовое вяжущее (рис.4).

МГВ, большую часть которого составляет ангидрит, гидратируется очень медленно и не имеет высокой прочности. Возможно, это связано с тем, что количество полугидрата сульфата кальция не

достаточно для активации ангидрита и требуется применение ускорителей твердения.

МГВ обладают более низкой нормальной густотой, длинными сроками схватывания и более высокой прочностью, чем гипсовое вяжущее. МГВ с содержанием ангидрита от 10% до 50% могут быть рекомендованы для производства сухих строительных смесей на их основе.

#### Список литературы

1. Амелина Д.В., Федорова В.В., Сычева Л.И. Влияние фазового состава на свойства гипсовых вяжущих// Успехи в химии и химической технологии.- 2014.- №8.- С. 8-10.

УДК 666.94.035:579.852.11

Логинова Т.В., Сивков С.П.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Логинова Татьяна Витальевна, магистр 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [loginovatanya1994@mail.ru](mailto:loginovatanya1994@mail.ru);

Сивков Сергей Павлович, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой химическая технология композиционных и вяжущих материалов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Изучено влияние микробиологической добавки на свойства твердеющего цемента. Установлено, что введение культур бактерий в состав цемента приводит к осаждению карбоната кальция в порах материала. При этом возрастают его прочностные характеристики, а капиллярная пористость и коэффициент капиллярного водопоглощения снижаются.*

**Ключевые слова:** биоминерализация, споруляция, микробиологическая добавка, прочность цемента.

## INVESTIGATION PROPERTIES OF MICROBIAL CEMENT

Loginova T.V., Sivkov S.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The influence of the microbiological additive on the properties of hardening cement.*

*It is established that the introduction of bacterial cultures in the composition of the hardening cement leads to deposition of calcium carbonate in the pores of the material. It also increases its strength characteristics, and the porosity and capillary coefficient of water absorption are reduced.*

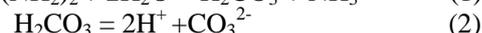
**Keywords:** biomineralization; sporulation; microbial additive, strength of cement.

На сегодняшний день портландцемент является одним из наиболее широко используемых строительных материалов. Строительство зданий, метро, дорожные покрытия, мостовые и берегоукрепительные постройки невозможно себе представить без использования цемента. Основными определяющими характеристиками цемента являются: прочность, водонепроницаемость, пористость цементного камня. При понижении пористости повышается прочность вяжущего материала и, соответственно, увеличиваются показатели долговечности конструкций. Сохранение на долгий срок службы эксплуатационных свойств данных сооружений является актуальной на сегодняшний день задачей. Также необходимо принять во внимание факт, что предприятиями цементной промышленности в окружающую среду ежегодно выделяется более 27 млн. т. пыли, что приводит к глобальным изменениям климата [1]. Современные тенденции в области цементной промышленности направлены на разработку и внедрение экологически чистых технологий, способствующих повышению качества и долговечности цементных конструкций, а также обеспечивающих энерго- и ресурсосбережение производства.

В самой природе «строительство и ремонт» происходит без значительных расходов энергии. Кальцинирование и полимеризация происходят при обычных условиях, как это видно на примере образования известняковых холмов и коралловых рифов. В последнее время, в зарубежной литературе, появляется все больше данных об активном участии микроорганизмов в химическом осаждении минеральных фаз. Речь идет о применении уробактерий в качестве источника карбоната кальция. Использование для этих целей бактерий на первый взгляд кажется более новой идеей, однако этот метод консервации действует в природе, начиная с

кембрийского геологического периода, когда многие карбонатные породы были сцементированы осадочным карбонатом кальция из микробов. Таким образом, использование микроорганизмов в составе цемента с целью повышения долговечности изделий, улучшения свойств материалов и снижения затрат на реконструкцию, является актуальной на сегодняшний день задачей.

Биоминерализация – процесс осаждения минеральных фаз в результате активности микроорганизмов. Наиболее интенсивный процесс осаждения  $\text{CaCO}_3$  проявляется при использовании уробактерий, относящихся к роду *Bacillus*. Под действием фермента – уреазы, который выделяется в процессе жизнедеятельности уробактерий, происходит гидролиз мочевины с выделением аммиака и угольной кислоты (реакция 1). При растворении аммиака в воде, возрастает рН среды, что смещает равновесие при диссоциации кислоты в сторону образования карбонат – иона (реакция 2). [2]



При наличии в водном растворе ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , они будут осаждаются на поверхности клетки в виде карбоната кальция (реакция 3).



В некоторый момент поверхность бактерии полностью закупоривается слоем  $\text{CaCO}_3$ , а поскольку данный вид микроорганизмов является анаэробным, клетка переходит в спорообразное состояние. Дальнейшее проявление активных признаков возможно лишь при доступе кислорода, т.е. при образовании трещины в карбонатной оболочке [3].

Эффективным методом использования данного процесса является введение культур бактерий в состав твердеющего цемента. Однако, использование культур

бактерий, выращенных в питательной среде, в качестве жидкости затворения, представляет определенные трудности. В данной работе был предложен метод адсорбции бактерий на носителе с последующим их переводом в спорообразное состояние (споруляцией). Полученный после сушки порошок удобно транспортировать и хранить, а так же применять в качестве добавки в цемент. В качестве адсорбента был выбран гидроксид алюминия, который в количестве 10 г. помещали в среду Дика с бактериями *Bacillus Sphaericus*. Раствор подвергали глубинному культивированию на качалке, отфильтровывали и сушили при 30 °С в течение 2 часов. Полученную микробиологическую добавку, состоящую из  $Al(OH)_3$  с адсорбированными на нем спорами бактерий, смешивали с цементом в количестве 1 масс.% и затворяли цемент средой Дика при В/Т = 0,3. Для сравнения цемент с аналогичным количеством чистого гидроксида алюминия также затворяли раствором Дика.

В ходе работы было подтверждено положительное действие микробиологической добавки на прочностные характеристики твердеющего цемента. Несмотря на то, что к 14 суткам наблюдается незначительное снижение прочности цемента при изгибе, что связано, вероятно, с полным заполнением некоторых пор цементного камня образующимся в результате биоминерализации  $CaCO_3$  и возникновения внутренних растягивающих напряжений в его структуре, тенденция роста прочности сохраняется (рис.1).

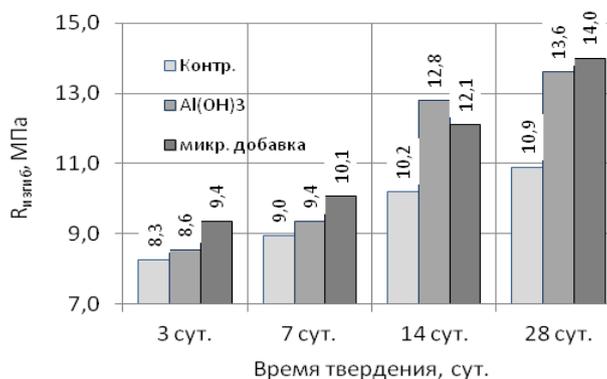


Рис.1 Прочность образцов при изгибе

Использование культур бактерий *Bacillus Sphaericus* в спорулированном виде к 28 суткам повышает прочность цемента при сжатии на 33,5 %, в то время как добавление гидроксида алюминия практически не влияет на процесс твердения цемента (рис.2).

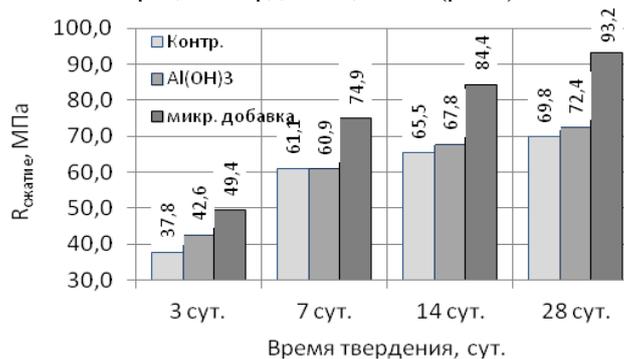


Рис.2 Прочность образцов при сжатии

Исследование структурных характеристик цементного камня показало, что образовавшийся карбонат кальция, оседая, заполняет поровое пространство образцов. Уплотнение структуры приводит к снижению пористости цемента в 1,3 раза (рис. 3) и, соответственно, уменьшает его коэффициент капиллярного водопоглощения с 0,0133 до 0,0078 кг/м<sup>2</sup>\*с<sup>0,5</sup> в возрасте 28 суток для образца с 1 масс.% микробиологической добавки. (рис.4).

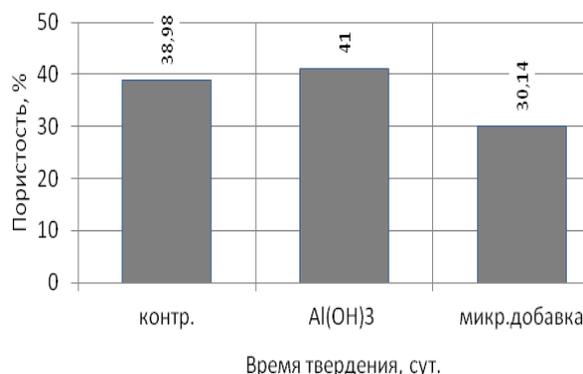


Рис.3 Пористость цементных образцов

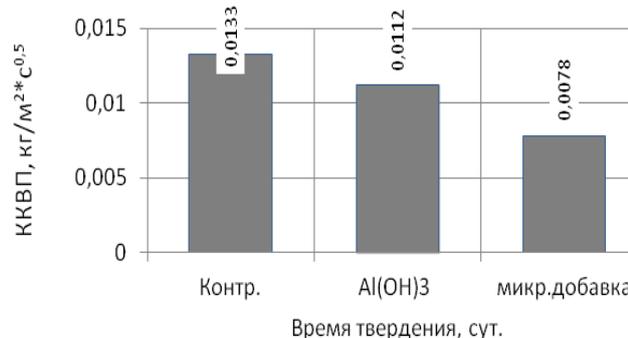


Рис.4 Коэффициент капиллярного водопоглощения

Таким образом, в данной работе было подтверждено, что явление биоминерализации приводит к улучшению как прочностных, так и структурных характеристик твердеющего цемента. Использование микробиологической добавки в составе цемента позволит повысить качество строительных работ, а также увеличить срок службы цементных конструкций.

### Список литературы

1. Охрана атмосферного воздуха в цементной промышленности /В.В.Дуров // Цемент и его применение. – 1998. – №6. – С.2-3
2. Achal, V.; Mukherjee, A. & Reddy, M.S. Biocalcification by *Sporosarcina pasteurii* using Corn steep liquor as nutrient source // J. Ind. Biotechnol., 2010
3. Т.В.Логинова, А.К.Мырина, Н.А. Сергеева, А.О. Карамаш, рук. С.П. Сивков, Н.Б. Градова «Улучшение свойств затвердевшего гипсового камня методами биотехнологии» // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXIX. 2015. № 7 стр.53-55.

УДК 666.948.3

Островская Т.Е., Кривобородов Ю.Р.

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ НА ГИДРАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

**Островская Татьяна Евгеньевна**, магистрант, группа МН-24, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: [tanya.ost.94@gmail.com](mailto:tanya.ost.94@gmail.com);

**Кривобородов Юрий Романович**, д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, Миусская пл., д. 9, кафедра ХТКВМ

*Изучены гидратационные свойства алюминатных и сульфоалюминатных цементов в растворах с высоким рН. Установлено, что раствор гидроксида кальция существенно влияет на процессы гидратации алюминатных и сульфоалюминатных цементов. Раствор гидроксида кальция увеличивает водопотребность глиноземистого цемента. Характер изменения прочностных свойств коррелируется с данными по определению нормальной густоты цементного теста.*

**Ключевые слова:** алюминатный цемент, сульфоалюминатный цемент, гидроксид кальция, прочность камня.

## EFFECT OF CALCIUM HYDROXIDE ON HYDRAULIC PROPERTIES ALUMINATE CEMENT

Ostrovskaya T.E., Krivoborodov Y.R.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Studied hydration properties of aluminate and sulfoaluminate cements in solutions with high pH. It is established that the solution of calcium hydroxide significantly affects the processes of hydration of the aluminate and sulfoaluminate cements. A solution of calcium hydroxide increases the water requirement of aluminous cement. The nature of the change in strength properties is correlated with the data on determination of normal consistency of cement paste.*

**Key words:** aluminate cement, sulfoaluminate cement, calcium hydroxide, strength of stone.

Глинозёмистые цементы получили широкую известность благодаря своим замечательным свойствам и, прежде всего, высокой начальной прочности, жаростойкости и стойкости к сульфатной среде. На основе этого цемента выпускается ряд расширяющихся и напрягающих цементов, используемых при строительстве тоннелей, в атомной, нефтедобывающей промышленности, судостроении и других отраслях [1-4].

Однако, часто свойства этих вяжущих изменяются в широких пределах. Это связано с нестабильным составом глинозёмистых шлаков, изменениями в минералогическом составе портландцементного компонента и вещественного состава цемента. Также особое значение в обеспечении долговечности цементного камня имеют перекристаллизационные процессы гидроалюминатов кальция [5-7]. Эти процессы ускоряются с повышением температуры твердения, изменениями в составе жидкой фазы твердеющего камня и др. Так как при гидратации силикатов кальция в качестве одного из основных минералов

портландцементного камня образуется гидроксид кальция, представляется целесообразным изучение процессов гидратации алюминатов и сульфоалюмината кальция в растворах с высоким рН.

Целью данной работы является изучение гидратационных свойств алюминатных и сульфоалюминатных цементов в растворе гидроксида кальция.

При выполнении работы в качестве исходных материалов использовались глинозёмистый цемент и сульфоалюминатный цемент производства ПАО «Подольск-Цемент». Химический состав используемых материалов представлен в таблице 1.

По данным рентгенофазового анализа в глинозёмистом клинкере в основном присутствуют однокальциевый алюминат (СА), небольшое количество двенадцатикальциевого семиалюмината (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) и геленита (C<sub>2</sub>AS). В сульфоалюминатном клинкере присутствуют: сульфоалюминат кальция – 50-55%, белит – 30-35% и алюмоферриты кальция – 3-5%.

**Таблица 1. Химический состав алюминатных цементов**

Наименование цемента	Содержание оксидов, масс. %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
Глинозёмистый	1,63	54,11	1,25	38,25	0,34	0,05
Сульфоалюминатный	10,90	22,9	4,22	54,54	1,67	3,22

На первом этапе работы было определено влияние раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на водопотребность алюминатного и сульфоалюминатного цемента, а также на сроки схватывания алюминатного при НГ и сульфоалюминатного цемента при НГ и В/Т = 37%. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Водопотребность и сроки схватывания исследуемых составов

№	Состав	НГ, %	Сроки схватывания, час - мин	
			начало	конец
1	ГЦ + $\text{H}_2\text{O}$	27,5	1 - 15	2 - 20
2	ГЦ + р-р $\text{Ca}(\text{OH})_2$	32,5	1 - 40	2 - 50
3	САЦ + $\text{H}_2\text{O}$	32,5	0 - 01	0 - 08
4	САЦ + р-р $\text{Ca}(\text{OH})_2$	28,5	0 - 06	0 - 07
5	САЦ + $\text{H}_2\text{O}$	В/Т = 37%	0 - 07	0 - 15
6	САЦ + р-р $\text{Ca}(\text{OH})_2$	В/Т = 37%	0 - 09	0 - 10

Как видно из представленных данных, раствор гидроксида кальция увеличивает водопотребность глиноземистого цемента, что возможно связано с образованием дополнительного количества гидроалюминатов кальция при взаимодействии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гидроксида алюминия, система начинает быстро структурироваться, поэтому для достижения требуемой консистенции теста необходимо большее количество воды. В случае использования сульфоалюминатного клинкера, при гидратации которого не образуется гидроксид алюминия, жидкости затворения требуется меньше, очевидно за счет меньшей абсорбционной способности гидратов в растворе, чем в воде.

На следующем этапе исследования определяли прочностные свойства алюминатного и сульфоалюминатного цемента с раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Образцы на основе глиноземистого цемента готовили при нормальной густоте цементного теста, а на основе сульфоалюминатного цемента при водо-твердом отношении, равном 37%. Результаты определения прочностных характеристик твердеющего камня представлены в таблице 3.

Таблица 3. Прочностные свойства композиционных глиноземистых цементов

№№ по табл. 2	Прочность, МПа	Время твердения, сут			
		1	3	7	28
1	изгиб	1,07	6,62	13,39	15,76
	сжатие	1,2	35,93	74,08	99,02
2	изгиб	2,83	7,57	11,54	12,06
	сжатие	10,14	40,08	60,89	95,35
5	изгиб	4,76	7,96	10,18	11,32
	сжатие	25,1	44,3	50,2	80,1
6	изгиб	5,03	8,14	11,08	11,67
	сжатие	28,4	46,4	51,7	81,2

Характер изменения прочностных свойств коррелируется с данными по определению нормальной густоты цементного теста. Прочность алюминатного цемента на растворе в первые сутки твердения существенно выше прочностных характеристик контрольного состава, но в последующем из-за содержания большего количества воды прочностные характеристики становятся ниже, чем у контрольного состава.

Прочность сульфоалюминатного цемента, наоборот, монотонно повышается, что на воде, что в растворе. Причем в растворе, из-за содержания меньшего количества воды, получается более плотная структура, прочность несколько выше.

#### Список литературы

1. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. 208 с.
2. Кузнецова Т.В., Талабер И. Глиноземистый цемент. М., Стройиздат, 1988. 266 с.
3. Бойко А.А., Кривобородов Ю.Р. Свойства глиноземистого цемента при различных режимах охлаждения шлака//Успехи в химии и химической технологии. .: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С.68-72.
4. Кузнецова Т.В. Химия и технология расширяющихся и напрягающих цементов. - М.: ВНИИЭСМ, 1980. 60 с.
5. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров. М.: ВНИИЭСМ, 1991. 55 с.
6. Самченко С.В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 154 с.
7. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Состав и свойства расширяющихся цементов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 54 с.

УДК 661.842.455.9

Осипова П.А., Лукина Ю.С., Свентская Н.В.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ ДЛЯ ХИРУРГИЧЕСКОЙ СТОМАТОЛОГИИ И ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ХИРУРГИИ

**Осипова Полина Александровна**, студент 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [osipowa.polina@mail.ru](mailto:osipowa.polina@mail.ru);

**Лукина Юлия Сергеевна**, к.т.н., доцент кафедры стандартизации и инженерно-компьютерной графики;

**Свентская Наталья Валерьевна** к.т.н., доцент кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов,

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Перспективным направлением в области хирургической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии является получение биорезорбируемого цемента с оптимальными для имплантации характеристиками. В данной работе были изучены свойства брушитового цемента, модифицированного пирофосфатными ионами. Был получен оптимальный состав брушитового цемента, обеспечивающий повышение прочностных характеристик и приемлемые сроки схватывания.*

**Ключевые слова:** брушитовый цемент, кальцийфосфатный цемент, хирургия, имплантационные материалы, пирофосфатные ионы, прочность, сроки схватывания.

## MODIFIED BRUSHITE CEMENT FOR SURGICAL DENTISTRY AND MAXILLOFACIAL SURGERY

Lukina Y.S., Osipova P.A., Svetskaya N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

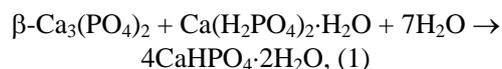
*A promising direction in the field of surgical dentistry and maxillofacial surgery is obtaining bioresorbable cement with optimal characteristics for implantation. In this work we studied the properties of brushite cement modified with pyrophosphate ions. The optimal composition of brushite cement provides increased strength characteristics and an acceptable setting time was obtained.*

**Keywords:** brushite cement, calcium phosphate cement, surgery, implant materials, pyrophosphate ions, strength, setting time.

В медицине существуют различные материалы для лечения костных дефектов, однако, многие из них обладают рядом недостатков, например, могут требовать замены после определенного срока использования, или могут не удовлетворять требованиям по своим прочностным характеристикам. Одной из наиболее перспективных групп материалов являются кальцийфосфатные цементы, благодаря схожести их химического состава с составом минеральной составляющей костной ткани, а также возможности их резорбции после имплантации и постепенной замене новообразованной костной тканью. Кроме того, такой материал можно вводить инъекционно благодаря пастообразной форме цементного теста. Среди кальцийфосфатных цементов особо можно выделить брушитовый цемент, поскольку он обладает наибольшей скоростью резорбции и способствует скорейшей регенерации кости. Брушитовый цемент, однако, имеет ряд недостатков – низкую прочность и короткие сроки схватывания [1].

Брушитовый цемент, дикальцийфосфат дигидрат  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ДКФД), получают осаждением в ходе взаимодействия относительно кислого фосфата кальция с относительно основным с получением относительно нейтрального продукта.

Одним из наиболее простых и технологичных способов получения брушитового цемента – затворение смеси порошковых компонентов – основного  $\beta$ -трикальцийфосфата  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ) и кислого монокальцийфосфата моногидрата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (МКФМ) жидкостью по реакции (1).



Известны различные способы получения ТКФ, прекурсора для получения цемента: растворный (основан на получении в растворе гидратированного трикальцийфосфата при сливании растворов тетрагидрата нитрата кальция и гидрофосфата аммония в присутствии гидроксида аммония) и твердофазный (основан на получении смеси фосфата

кальция с низким Ca/P отношением с карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) с последующим обжигом [2].

В работах авторов [1,2] было установлено, что брушистый цемент, полученный с использованием ТКФ, синтезированным растворным способом, обладает длительными сроками схватывания (начало – 19 минут, конец – 28 минут), а с ТКФ, синтезированным твердофазовым способом, короткими (начало схватывания – менее 30 секунд, конец – 30 секунд). Кроме того, такой цемент обладал низкой прочностью (на сжатие – менее 0,2 МПа).

Цементное тесто должно обладать приемлемыми сроками схватывания: быстро схватывающаяся смесь не позволяет полностью заполнить костные дефекты, а длительное схватывание приводит к смешиванию цемента с кровью, а также к перемещению имплантированного материала с места имплантации [1].

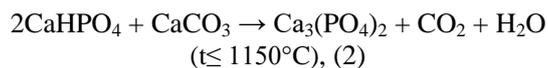
Для имплантации оптимальным являются следующие сроки схватывания: начало – 2 мин 30 сек – 3 мин 30 сек, конец – 4 мин – 4 мин 30 сек.

В работе автора [3] показано, что время твердения брушистого цемента увеличивается в 3-4 раза при введении 0,033М пирофосфатных ионов ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ).

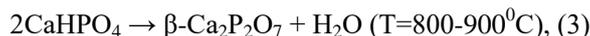
Целью данной работы является изучение влияния пирофосфатных ионов, введенных в цемент с помощью модифицированного ТКФ, полученного твердофазным способом, на сроки схватывания и прочность брушистого цемента.

В качестве модифицированного прекурсора для получения брушистого цемента в данной работе был использован  $\beta$ -ТКФ.

Синтез модифицированного пирофосфатными ионами ТКФ проводили твердофазным способом по реакции (2):



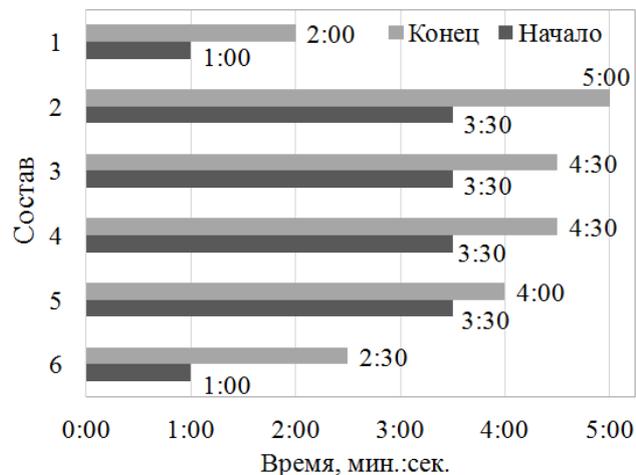
но мольное соотношение выбирали таким образом, чтобы ангидрит дикальцийфосфата (ДКФА,  $\text{CaHPO}_4$ ) по массе был избыточным на 15%, т.е. мольное соотношение  $\text{CaHPO}_4 / \text{CaCO}_3 = 2,3/1$ . Избыточный ДКФД при обжиге переходит в пирофосфат кальция, равномерно распределенный по всему объему, по реакции (3):



Полученный модифицированный пирофосфатными ионами ТКФ использовался в дальнейшей работе как прекурсор для получения цемента.

Модифицирование пирофосфатными ионами ТКФ оказывает благоприятное действие на сроки схватывания брушистого цемента на его основе (состав 6, рис. 1) в сравнении с данными авторов в работе [2]. Однако время схватывания не достигает приемлемых значений. С целью дальнейшего увеличения сроков схватывания цементного теста, в

качестве жидкости затворения использовался раствор гептагидрата сульфата магния ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), количество и концентрация которого варьировалась для достижения требуемых сроков схватывания (рис. 1).



**Рис.1. Сроки схватывания цемента с разными значениями В/Т и концентрациями  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Составы: 1 - В/Т=0,6; 1%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 2 - В/Т=0,65; 2%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 3 - В/Т=0,65; 4%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 4 - В/Т=0,6; 4%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 5 - В/Т=0,7; 5%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 6 - В/Т=0,7; 0%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .**

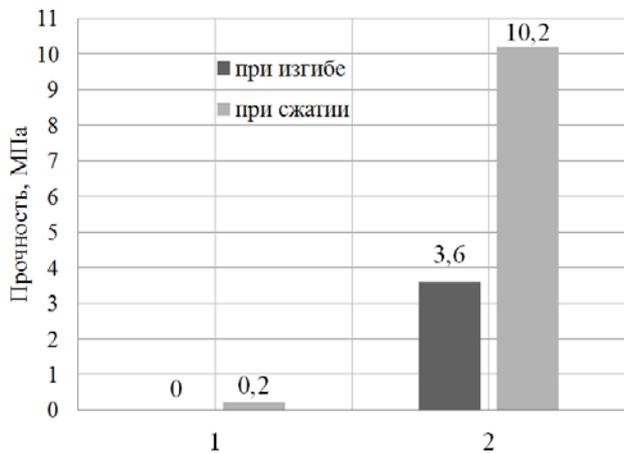
На основании требований к срокам схватывания цементного теста подходят 4 состава:

- 1) В/Т=0,7; 5%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- 2) В/Т=0,65; 2%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3) В/Т=0,65; 4%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- 4) В/Т=0,6; 4%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Для дальнейших исследований был выбран состав с наименьшим В/Т (В/Т=0,6; 4%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), поскольку наименьшее количество воды в цементном тесте обеспечивает меньшую пористость цементного камня, и, следовательно, способствует увеличению прочности цемента.

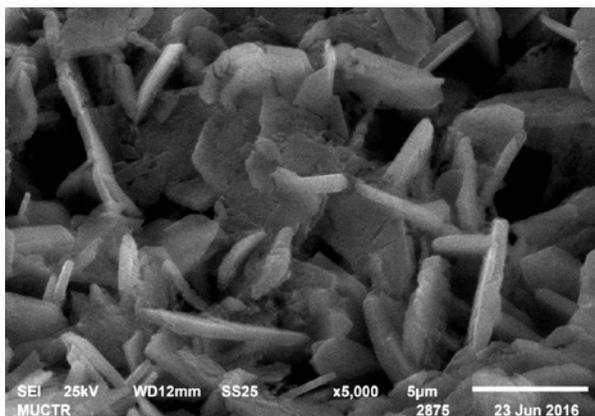
Для определения прочности цементного камня формовали образцы-балочки размером  $10 \times 10 \times 30$  мм из цементного теста, образцы выдерживали в течение 24 часов при 100%-ной влажности и температуре  $37^\circ$  в соответствии с ISO 5833 для костных цементов. Прочность образцов была измерена на пятые сутки твердения. Измерение осуществлялось по стандартной методике с помощью универсальной испытательной машины Р-05.

Было определено, что прочность цементного камня на основе ТКФ, модифицированного пирофосфатными ионами, увеличивается более чем в 50 раз по сравнению с немодифицированным ТКФ, полученным тем же способом (рис. 2).



**Рис.2. Прочность цементного камня при изгибе и сжатии:**  
**1 - цемент на основе  $\beta$ -ТКФ немодифицированного,**  
**2 - на основе ТКФ модифицированного.**

Исследована микроструктура брушитового цемента на основе модифицированного  $\beta$ -ТКФ при помощи сканирующего электронного микроскопа (рис.3). Изображение получено при увеличении 5000 $\times$ . Кристаллы цемента на рисунке 3 представлены в форме пластин, характерных для кристаллов дикальцийфосфата дигидрата. Длина кристаллов находится в пределах от 1-7 мкм.



**Рис.3. Морфология поверхности кристаллов брушитового цемента на основе модифицированного  $\beta$ -ТКФ.**

Таким образом, использование модифицированного пирофосфатными ионами исходного ТКФ, позволяет получить брушитовый цемент с приемлемыми для использования в медицине сроками схватывания и прочностью, соответствующей прочности губчатой кости.

#### Список литературы

1. Лукина Ю.С. Osteопластический биорезорбируемый кальцийфосфатный цемент. Синтез и исследование свойств. Влияние состава на поведение в организме / Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing. - 2011. – 158 с.
2. Артюкова А.Н., Лукина Ю.С., Сивков С.П., Свентская Н.В. Синтез и исследование свойств магниально-брушитовых биоцементов // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. XXVIII Межд. конф. молодых ученых по химии и хим. техн. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – Т. XXVIII.
3. Bohner, M. Effect of several additives and their admixtures on the physico-chemical properties of a calcium phosphate cement / Bohner M., Merkle H. P., Van Landuyt P., Trophardly G., Lemaitre J. - J. Mater. Sci.: Mater. Med., 2000. V.11. - p. 111-116

УДК 666.942.31

Ивашина М.А., Кривобородов Ю.Р.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ТЕХНОЛОГИИ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА

**Ивашина Мария Анатольевна**, магистрант, группа МН-24, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: [mashaiva15@mail.ru](mailto:mashaiva15@mail.ru);

**Кривобородов Юрий Романович**, д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, Миусская пл., д. 9, кафедра ХТКВМ

*Рассмотрены перспективы использования шлаков вторичной переплавки алюминия и фосфогипса в производстве сульфатоалюминатного цемента. Выполнены расчеты составов сырьевых смесей для получения сульфатоалюминатного клинкера с использованием техногенных материалов. Изучена кинетика спекания клинкеров и их основные гидратационные свойства. Установлена возможность применения шлаков вторичной переплавки алюминия и фосфогипса для получения расширяющегося композиционного вяжущего с регулируемыми свойствами.*

**Ключевые слова:** шлаки, фосфогипс, сульфатоалюминатный клинкер, спекание, гидратационные свойства

## USE OF WASTE INDUSTRY IN TECHNOLOGY SULFOALUMINATE CLINKER

Ivashina M.A., Krivoborodov Y.R.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Possibilities of using secondary aluminum smelting slags and phosphogypsum in the production of sulfoaluminate cement are considered. There are calculations of raw mixtures compositions for the sulfoaluminate clinker formation using technogenic materials were performed. The kinetics of clinkers sintering and their basic hydration properties are studied. The possibility of using secondary aluminum smelting and phosphogypsum slags for obtaining an expanding composite astringent with adjustable properties has been established.*

**Key words:** slags, phosphogypsum, sulfoaluminate clinker, sintering, hydration properties

Современное капитальное строительство, основанное на новых технологиях и способах его осуществления, обуславливают необходимость разработки специальных эффективных цементов, повышающих технический уровень в строительной индустрии.

Применение бетонных и железобетонных конструкций в современном строительстве требует преодоления трудностей, связанных со свойством порландцементного камня при твердении и высыхании претерпевать усадку. Известно, что усадка цементного камня вызывает растягивающие напряжения, которые превосходят прочность бетона при растяжении, в результате появляются трещины. Решение этой важной проблемы обусловила разработку составов и технологий расширяющихся цементов [1-5].

В настоящее время эти цементы преимущественно получают с использованием таких материалов, при гидратации которых образуются гидросульфатоалюминат кальция, гидроксиды кальция или магния, увеличивающиеся в объеме в процессе структурообразования и твердения цементного камня. Причем, подавляющее большинство разработанных составов основано на образовании эттрингитовых фаз в процессе твердения камня. Поэтому при получении расширяющихся цементов

используют или техногенные продукты (глиноземистые, сталерафинировочные шлаки, шлаки производства феррохрома и ферротитана), или искусственные расширяющиеся добавки, сульфатоалюминатные клинкеры, получаемые обжигом смеси из известкового, глиноземсодержащего компонентов и гипса [6-8].

Практика показала, что использование сульфатированных клинкеров в качестве расширяющейся добавки позволяет получать более однородный по качеству цемент со стабильными свойствами, поскольку технология его производства в максимальной степени обеспечивает регулирование фазового состава и микроструктуры клинкера, вещественного состав и дисперсность цемента.

Однако промышленное производство сульфатоалюминатных цементов с содержанием  $C_3A_3CS$  не менее 40%, требует использования дефицитных сырьевых материалов - технического глинозема, высококачественных бокситов, что существенно удорожает и, как следствие, ограничивает производство этих эффективных цементов.

В тоже время в металлургической и химической промышленности образуется большое количество отходов, которые по своему химическому составу

потенциально пригодны для производства цементов [9].

В связи с этим представляет научный и практический интерес разработка технологии сульфоалюминатного цемента с использованием техногенных материалов.

Для получения клинкеров в качестве сырьевых материалов в данной работе использовались: известняк Малиновского месторождения, боксит Северо-Онежского бокситового рудника, гипсовый камень Новомосковского месторождения, фосфогипс – отход производства минеральных удобрений и алюминиевый шлак – отход вторичной переплавки алюминия.

Расчет сырьевых смесей проводился с использованием составленной программы в электронных таблицах EXCEL методом поиска решения по выходному параметру – максимальное содержание сульфоалюмината кальция в клинкере.

Ранее выполненными исследованиями показано, что при получении сульфоалюминатного клинкера необходимо стремиться к достижению сульфатного модуля равным 0,26, а алюминатного к 1,82 [10].

Расчетами минералогического состава сырьевых смесей для получения сульфоалюминатного клинкера установлено (таблица 1), что техногенный продукт – шлак вторичной переплавки алюминия более предпочтителен по сравнению с природным бокситом.

Таблица 1. Расчетный минералогический состав клинкеров

№№ состава	Сырьевые материалы	Содержание минералов в клинкере, масс. %				
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	CAK	C <sub>4</sub> AF	MgO
1	Известняк Боксит Гипс	1,6	31,1	52,2	15,6	0,9
2	Известняк Алюминиевый шлак Гипс	1,4	28,1	60,1	8,4	3,4
3	Известняк Боксит ФГ	1,5	29,6	54,3	15,8	0,2
4	Известняк Алюминиевый шлак ФГ	1,4	27,6	60,7	8,4	3,3

Сырьевые смеси приготавливали совместным измельчением компонентов в лабораторном быстроходном активаторе-гомогенизаторе. Из полученных материалов формовали образцы-таблетки на гидравлическом прессе при давлении ~ 20-25 МПа.

Обжиг образцов проводили в силитовой печи при температурах 1000, 1100, 1300 и 1350 °С с изотермической выдержкой 1 час. Обожженные таблетки подвергают резкому охлаждению на воздухе.

Степень спекаемости сырьевых смесей оценивали по количеству СаО<sub>св</sub>, оставшегося в образцах после обжига (рис.1).

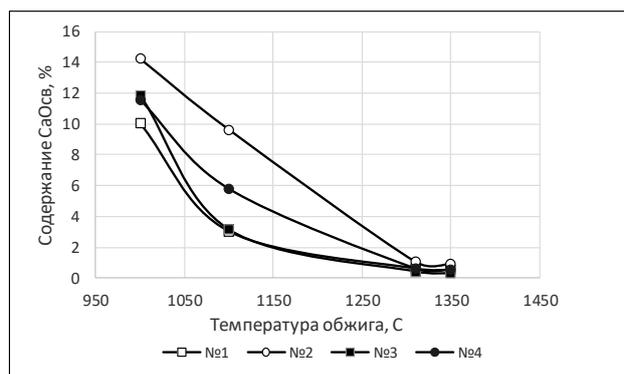


Рисунок 1. Количество несвязанного оксида кальция в спеках

Анализ полученных данных показывает, что усвоение оксида кальция в клинкерах, полученных из сырьевых смесей на основе фосфогипса, происходит интенсивнее, чем в клинкерах на основе природного гипса. Также при замене боксита на техногенный материал – алюминиевый отход содержание неусвоенного оксида кальция в клинкерах несколько выше, что объясняется большей реакционной способностью природного материала, содержащего гидроксид алюминия.

Однако, различие в степени усвоения СаО в клинкерах незначительны и по данным рентгенофазового анализа минералогический состав клинкеров близок к расчетному.

Рентгенофазовым анализом установлено, что в клинкерах, обожженных при 1000 °С карбоната кальция практически нет. При обжиге при температуре 1100 °С появляется сульфоалюминат кальция. При дальнейшем повышении температуры до 1310 °С увеличивается его содержание. Во всех синтезированных клинкерах основным минералом является сульфоалюминат кальция, примесными минералами являются двухкальциевый силикат и алюмоферрит кальция. Наибольшее содержание сульфоалюмината кальция наблюдается в спеках на основе сырьевой смеси №4.

Из полученных спеков измельчением в лабораторной мельнице совместно с природным

гипсом были получены цементы с дисперсностью ~ 320-330 м<sup>2</sup>/кг.

Определение нормальной густоты и сроков схватывания (таблица 2) полученных цементов не выявили существенных отличий между клинкерами на основе природных сырьевых компонентов и клинкерами на основе техногенных материалов.

**Таблица 2. Сроки схватывания сульфоалюминатных цементов**

Клинкер	№1	№2	№3	№4
Начало схватывания, мин	28	30	30	26
Конец схватывания, мин	46	50	48	48

Физико-механические испытания образцов, изготовленных при нормальной густоте и твердевших в нормальных условиях, показали, что прочность цементов на основе клинкеров из техногенных материалов выше, чем у контрольного цемента (таблица 3).

**Таблица 3. Прочностные свойства лабораторных цементов**

№№ цементов по табл. 1	Предел прочности при сжатии, МПа, при твердении, сут			
	3	7	14	28
1	29,9	34,5	39,4	39,8
2	30,2	36,9	42,7	43,4
3	30,7	38,3	46,5	48,2
4	31,2	39,1	48,7	50,1

Повышенные прочностные характеристики цементного камня, полученного на основе вяжущих из техногенных материалов, обусловлены большим содержанием основного минерала клинкеров – сульфоалюмината кальция.

Таким образом, выполненные исследования показывают техническую возможность получения качественных сульфоалюминатных клинкеров на основе отходов металлургической и химической промышленности.

### Список литературы

1. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. 208 с.
2. Кузнецова Т.В. Химия и технология расширяющихся и напрягающих цементов. - М.: ВНИИЭСМ, 1980. 60 с.
3. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров. М.: ВНИИЭСМ, 1991. 55 с.
4. Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р. Состав и свойства специальных цементов // Технологии бетонов, 2006. №4 С. 26-28.
5. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р. Состав, свойства и применение специальных цементов // Технологии бетонов, 2014. №2. С. 8-11.
6. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 120 с.
7. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Состав и свойства расширяющихся цементов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 54 с.
8. Самченко С.В., Бурлов И.Ю., Бурыгин И.В. Получение специальных цементов раздельным помолотом на ОАО «Подольск-Цемент» // Вестник БГТУ. Белгород, 2005. №10. С. 266-269.
9. Кривобородов Ю.Р., Бурлов А.Ю., Бурлов И.Ю. Применение вторичных ресурсов для получения цементов // Строительные материалы, 2009. №2. С. 44-45.
10. Кривобородов Ю.Р., Бурлов И.Ю. Свойства расширяющегося цемента в зависимости от параметров производств // Сухие строительные смеси, 2015. №2. С. 39-41.

УДК 666.942.82

Урбанов А.В., Манушина А.С., Дмитриева Е.А., Курдюмова С.Е., Потапова Е.Н.

## РАЗРАБОТКА СТРОИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ ДЛЯ МАЛЫХ АРХИТЕКТУРНЫХ ФОРМ

**Урбанов Андрей Витальевич**, студент 3 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: bobatru96@gmail.com;

**Манушина Анна Сергеевна**, студент 2 курса магистратуры факультета инженерной;

**Дмитриева Екатерина Алексеевна**, студент 2 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Курдюмова Светлана Евгеньевна**, студент 2 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Потапова Екатерина Николаевна**, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В работе изучено влияние дисперсности микрокальцита на свойства белого цемента. Выявлена роль пигмента и мелкого наполнителя в составе вяжущего. Разработан состав цементно-песчаной смеси для создания различных видов малых архитектурных форм.*

**Ключевые слова:** белый цемент, микрокальцит, прочность, пористость, морозостойкость.

## DEVELOPMENT OF CONSTRUCTION MIXTURE FOR SMALL ARCHITECTURAL FORMS

Urbanov A.V., Manushina A.S., Dmitrieva E.A., Kurdyumova S.A., Potapova E.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The effect of microcalcite dispersion on the properties of white cement has been studied. The role of pigment and fine filler in the astringent is revealed. The composition of the cement-sand mixture for the creation of various types of small architectural forms is developed.*

**Keywords:** white cement, microcalcite, strength, porosity, frost resistance

Парковая архитектура сегодня является неотъемлемой частью благоустройства общественных зон отдыха. К ней относятся, прежде всего, различные малые архитектурные формы – скамьи, вазоны, фонтаны, фонари, беседки и скульптуры. Эти изделия, с одной стороны, должны выглядеть эстетично, а с другой стороны, обладать рядом строительно-технических и декоративных свойств. Применяемые для этих целей строительные материалы должны отвечать жестким требованиям к прочности, морозостойкости и обладать повышенной коррозионной стойкостью [1]. К таким материалам можно отнести бетоны на основе декоративных и цветных цементов, поэтому целью данной работы является разработка состава бетона для садово-парковой скульптуры на основе белого цемента с улучшенными характеристиками.

Для проведения испытаний использовали белый цемент 500 Д0 ОАО «Холсим» (ПЦ), микрокальцит, гиперпластификатор Melflux 2641 (ГП), редиispersируемый полимерный порошок Vinnapas LL 5048 Н (РПП), песок Раменского ГОК, минеральный краситель Вауфетгох 420.

На первом этапе работы исследовано влияние микрокальцита различной дисперсности на свойства

цемента. Микрокальцит способствует уменьшению пористости изделия, приданию рабочим растворам повышенной эластичности при нанесении, а готовым покрытиям – отличный внешний вид и экологическую и радиологическую безопасность. Для исследования был взят микрокальцит различной дисперсности: 40, 60, 80, 100, 300 мкм. Следует отметить, что с повышением дисперсности микрокальцита происходит постепенное улучшение всех свойств цементного камня. Так если прочность бездобавочного состава составляла – на сжатие 53 МПа, а на изгиб – 21 МПа, то прочность состава, содержащего микрокальцит дисперсностью 300 мкм, на сжатие - 82 МПа, а на изгиб - 5 МПа.

Изучение пористости цементного камня подтвердило уплотнение его структуры в присутствии микрокальцита. При введении 5 % микрокальцита и с ростом его фракции значение пористости плавно уменьшается с 7,1 % до 4,8 %. Это объясняется тем, что водоцементное отношение является по существу решающим фактором в регулировании пористости цемента. Вся излишняя вода, вводимая в цемент в силу необходимости получения удобоукладываемой бетонной смеси, создает пористую структуру цементного камня.

В связи с тем, что водопоглощение цементного камня напрямую зависит от его пористости, при повышении дисперсности микрокальцита наблюдается снижение значений водопоглощения от 3,4 % для бездобавочного состава до 2,1 % для состава, содержащего микрокальцит с фракцией 300 мкм.

Исследование цементного камня на морозостойкость проводилось по ускоренной методике; материал считается морозостойким, если прочность образцов при испытании их на сжатие снижается не более чем на 10 %. Морозостойкость образцов повышается при увеличении дисперсности минеральной добавки. Так, для бездобавочного состава падение прочности составило 15 %. При увеличении дисперсности добавки наблюдается уменьшение падения прочности (до 10 % для состава, содержащего микрокальцит дисперсностью 300 мкм).

Таким образом, на первом этапе работы установлено, что наилучшими характеристиками обладает состав, содержащий микрокальцит дисперсностью 300 мкм.

Далее изучалось влияние пластифицирующей добавки Melflux 2641 на свойства цемента. В качестве сравнения использован состав, содержащий микрокальцит дисперсностью 300 мкм. Гиперпластификатор вводили в количестве 0,05 – 0,5 % от массы цемента. Введение ГП понижает нормальную густоту (с 36 до 34 %) и немного повышает сроки схватывания цементного теста (начало: 110 - 130 мин., конец: 170 - 200 мин.). Увеличение содержания ГП сопровождается увеличением прочности: составу, содержащему 0,1 % ГП, соответствует значение прочности на сжатие 64 МПа, а на изгиб 32 МПа. Наибольшей прочностью на сжатие (103 МПа) и на изгиб (54 МПа) характеризуется состав, содержащий 0,3 % ГП. При содержании 0,4 % ГП в цементной смеси происходит незначительное снижение прочности, а при содержании 0,5 % ГП происходит заметное снижение прочности, связанное с замедлением процессов гидратации и твердения.

Данные по прочности коррелируют с результатами пористости. Так тенденция уменьшения пористости наблюдается при

повышении содержания ГП до 0,3 % (пористость 2,2 %), затем происходит ее постепенное возрастание. У состава, содержащего 0,5 % ГП, пористость составляет 3,4 %. Значения водопоглощения и морозостойкости изменяются с тем же характером, что и пористость образцов. Наименьшее значение водопоглощения (W) состава с содержанием 0,3 % ГП составляет W=1,1 %, этот же состав характеризуется наименьшим падением прочности (до 7 %).

Таким образом, для дальнейшей работы был выбран состав, содержащий белый цемент, 5 % микрокальцита дисперсностью 300 мкм и гиперпластификатор в количестве 0,3 % от массы вяжущего.

Третий этап включает в себя улучшение реологических свойств цементной смеси, содержащей микрокальцит и пластифицирующую добавку. Для этого в состав вводили редиспергируемый полимерный порошок в количестве от 0,1 до 0,7 % от массы вяжущего. Добавление РПП существенным образом не влияет на нормальную густоту и сроки схватывания цементного теста. Изменение свойств цементного камня происходит также как и при добавлении пластифицирующей добавки, но отличается плавными изменениями без явно выраженных максимумов. Так, наибольшей прочностью на сжатие (100 МПа) и на изгиб (51 МПа) характеризуется состав, содержащий 0,5 % РПП от массы цемента. Этот же состав характеризуется наименьшими значениями пористости (3,2 %), водопоглощения (1,4 %) и наименьшим падением прочности (до 8 %) при испытании на морозостойкость, по сравнению с другими образцами, в состав которых входит РПП.

Четвёртым этапом работы было исследовано влияние мелкого заполнителя на процессы гидратации и твердения белого цемента, содержащего 5 % микрокальцита (фракция 300 мкм), 0,5 % редиспергируемого полимерного порошка Vinnapas LL 5048 Н и 0,3 % пластифицирующей добавки Melflux 2641 F. Мелкий заполнитель добавляли в соотношении 1:1, 1:2 и 1:3, где 1 часть составляет цемент. Составы представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние состава бетона на его свойства

Состав	Добавки	Соотношение цемент: песок	Свойства		
			Пористость, %	Водопоглощение W, %	Падение прочности после 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания, %
1	-	-	7,1	3,4	11
2	МК+РПП+ГП	-	3,2	2,3	7
3	МК+РПП+ГП	1:1	2,3	1,1	1
4	МК+РПП+ГП	1:2	2,7	1,2	5
5	МК+РПП+ГП	1:3	3,2	1,6	9

Песок выступает в качестве мелкого заполнителя в связи с тем, что при затвердевании цементного раствора происходит деформация (усадка). Деформации незначительны, но из-за неравномерности появляются внутренние напряжения, что ведет к образованию микротрещин. Этот фактор существенно снижает качество и срок службы приготовленного изделия. Для равномерности распределения нагрузки в состав бетона и включен песок [2].

Полученные результаты (рис. 1) показывают, что при увеличении соотношения цемент: песок происходит снижение прочности материала в связи с тем, что частички цемента расходятся на большие расстояния, тем самым происходит уменьшение силы связи цемент-цемент. Наибольшей прочностью на сжатие (110 МПа) и на изгиб (70 МПа) характеризуется состав, содержащий песок в соотношении 1:1 с цементом. При дальнейшем повышении соотношения цемент: песок до 1:3 происходит сильное падение прочности: прочность при сжатии составляет 78 МПа, а на изгиб 38 МПа. Данные по прочности хорошо коррелируют с результатами пористости. Так, состав имеющий соотношение цемент: песок равное 1:1, имеет наименьшее значение пористости (2,3 %), по сравнению с другими составами.

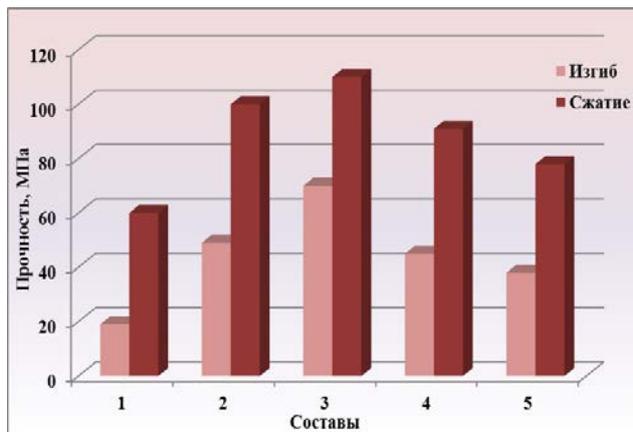


Рис.1. Влияние количества песка на прочность мелкощелебного бетона в возрасте 28 сут (составы по таблице 1)

Водопоглощение образцов меняется незначительно: от 1,1 % для состава 3 и до 1,6 % для состава 5. Увеличение водопоглощения негативно сказывается на свойствах изделия. Так, при

увеличении содержания поглощенной воды в структуре материала при замерзании будет происходить более интенсивное расширение и деструкция материала. Отсюда следует, что значения морозостойкости уменьшаются при увеличении соотношения цемент: песок. Так, наименьшим падением прочности обладает состав 3, а наибольшим падением прочности обладает состав 5 (табл.1).

Немало важным аспектом будущего изделия является его цветовая гамма, ведь яркие объекты привлекают больше внимания, чем сооружения, выполненные из серого цемента. Для этого используется белый цемент, вместе с ним в состав вводят различные минеральные красители. В качестве красителя выбран пигмент Bayferrox различных оттенков (рис.2).



Рис.2. Составы затвердевшего цементно-песчаного раствора различных оттенков

Таким образом, в результате исследования минеральных и полимерных добавок на свойства белого цемента, был подобран состав пескобетона, характеризующийся повышенной прочностью, водостойкостью и морозостойкостью, на основе которого были изготовлены макеты различных малых архитектурных форм.

#### Список литературы

1. Потапова, Е. Н. История технологий вяжущих материалов [Текст]: учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2014. – 151 с.
2. Урбанов А. В. Ахметжанов А. М. Потапова Е. Н. Влияние волокнистого наполнителя на свойства цементного камня / V Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих, бетонов и сухих смесей: сборник докладов. – СПб.: Издательство «АлитИнформ», 2015. – С. 21–28.

УДК 691.3

Зинин Е.В., Сычева Л.И.

## ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВЫХ ВЯЖУЩИХ

**Зинин Евгений Владимирович**, магистрант факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: laer1994@mail.ru;

**Сычева Людмила Ивановна**, к.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Рассмотрено влияние активных минеральных добавок на состав и физико-механические свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих. Подобраны составы гипсоцементно-пуццолановых вяжущих с исследуемыми добавками, и изучены их характеристики.*

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, водостойкость, минеральные добавки.

## INFLUENCE OF ACTIVE MINERAL ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF GYPSUM-CEMENT-POZZOLANIC BINDERS

Zinin E.V., Sycheva L.I.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The influence of active mineral additives on the composition and physical and mechanical properties of gypsum cement-pozzolanic binders is considered. The compositions of gypsum-cement-pozzolanic binders with the additives studied were selected, and their characteristics were studied.*

**Keywords:** gypsum-cement-pozzolanic binder, water resistance, mineral additives

Изделия и материалы на основе гипсовых вяжущих широко применяются для отделки помещений. Причиной ограниченного использования гипсового вяжущего и материалов на его основе является их низкая водостойкость, которая сопровождается такими отрицательными явлениями, как увеличение ползучести и значительное снижение прочности изделий при их увлажнении.

В настоящее время предложено много различных способов повышения водостойкости гипсовых изделий. Они основаны на уменьшении растворимости гипса, уплотнении гипсовой (гипсобетонной) массы, пропитке веществами, которые препятствуют прониканию влаги в изделие, применении наружной защитной обмазки.

Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом повышения водостойкости гипсового вяжущего является создание гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ). Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее – это гидравлическое вяжущее, которое представляет собой смесь гипсового вяжущего, портландцемента и активной минеральной добавки. Это вяжущее, которое сочетает в себе положительные свойства гипсового вяжущего (короткие сроки схватывания) и цемента (высокая водостойкость).

Целью данной работы является исследование влияния добавок различной на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

Для приготовления гипсоцементно-пуццоланового вяжущего использовались портландцемент, строительный гипс, активные минеральные добавки метакаолин и микрокремнезем. В качестве пластифицирующей добавки был выбран суперпластификатор Sika ViscoCrete G-2.

Важнейшим компонентом гипсоцементно-пуццоланового вяжущего является активная минеральная добавка, которая вступая в реакцию с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющимся при гидратации портландцемента, регулирует состав продуктов гидратации ГЦПВ, обеспечивая его долговечность. Активность минеральной добавки является основным свойством, которое определяет ее количество в составе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Определение активности минеральных добавок производили методом погашения добавкой извести из известкового раствора [1]. Наибольшую активность имел метакаолин – 326 мг  $\text{CaO}/\text{г}$ , активность микрокремнезема составила 248 мг  $\text{CaO}/\text{г}$  добавки.

Необходимое количество минеральной добавки в составе ГЦПВ подбирается по концентрации оксида кальция, содержащегося в специальных суспензии, приготовленной из полуводного гипса, портландцемента, и активной минеральной добавки [2].

Для проведения испытаний готовили 6 препаратов – 2 партии близнецов по 3 препарата в каждой партии, отличавшихся различным

содержанием активной минеральной добавки. В первой суспензий определяли концентрацию СаО через 5 суток, во второй – через 7 суток после приготовления.

Были определены составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с изучаемыми минеральными добавками: гипсовое вяжущее – 57%, портландцемент – 34%, метаксаолин – 9%; гипсовое вяжущее – 54%, портландцемент – 33%, микрокремнезем – 13%.

Таким образом, чем выше активность минеральной добавки, тем меньше её количество требуется для приготовления гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

Нормальная густота составов с различными добавками лежит в пределах 41-42%. Сроки схватывания состава ГЦПВ с добавкой микрокремнезёма чуть длиннее (начало – 7 мин., конец – 10 мин.), чем у ГЦПВ с добавкой метаксаолина (начало – 6 мин., конец – 9 мин.).

Условия хранения образцов из ГЦПВ были комбинированными, первые сутки образцы твердели на воздухе, далее были помещены в воздушно-влажные условия до определения прочности.

Прочностные характеристики ГЦПВ с добавкой метаксаолина, к 14 суткам твердения достигли 6,7 и 26,1 МПа на изгиб и сжатие соответственно. На 28 сутки прочность образцов увеличилась, но не существенно, что может говорить о том, что гидратация ГЦПВ с добавкой метаксаолина заканчивается к 14 суткам твердения. У состава ГЦПВ с добавкой микрокремнезёма прочностные характеристики ниже и к 14 суткам твердения достигли 4,8 и 16,2 МПа на изгиб и сжатие соответственно. На 28 сутки твердения прочность составила 5,2 и 20,7 МПа на изгиб и сжатие соответственно, что говорит о том, что состав продолжает гидратироваться на протяжении 28 суток (рис. 1).

Такое различие в наборе прочности можно объяснить исходя из состава продуктов гидратации обоих вяжущих. Процессы гидратации, присущие ГЦПВ с разными активными минеральными добавками происходят по разному. Добавка микрокремнезёма, состоящая в основном из аморфного  $\text{SiO}_2$ , при гидратации связывается с гидроксидом кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , при этом уменьшая его концентрацию, что приводит к образованию нерастворимых соединений – гидросиликатов кальция (CSH) и как следствие повышению водостойкости материала.

В случае с добавкой метаксаолина, в состав которой входят  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , происходят те же процессы, что и с добавкой микрокремнезёма, но кроме гидросиликатов кальция, при гидратации образуются гидрогранаты, гидросиликоалюминаты и ряд твердых растворов между ними, что приводит к формированию более плотного и прочного камня.

Для изучения влияния пластификатора на свойства ГЦПВ была выбрана добавка Sika ViscoCrete G-2 – высокотехнологичный суперпластификатор и водоредуцирующая добавка на основе поликарбоксилатных полимеров. Этот новый суперпластификатор был разработан для применения в системах с высоким содержанием сульфата кальция, в том числе и в системах с гипсовым вяжущим.

Было установлено, что пластифицирующая добавка в значительной мере уменьшает нормальную густоту вяжущих (рис. 2). Максимальное снижение нормальной густоты у обоих составов гипсоцементно-пуццоланового вяжущего наблюдалось в интервале от 0 до 0,1% добавки, дальнейшее изменение нормальной густоты было менее интенсивным. Вследствие чего для дальнейшего изучения прочностных характеристик ГЦПВ была выбрана добавка пластификатора в количестве 0,1%.

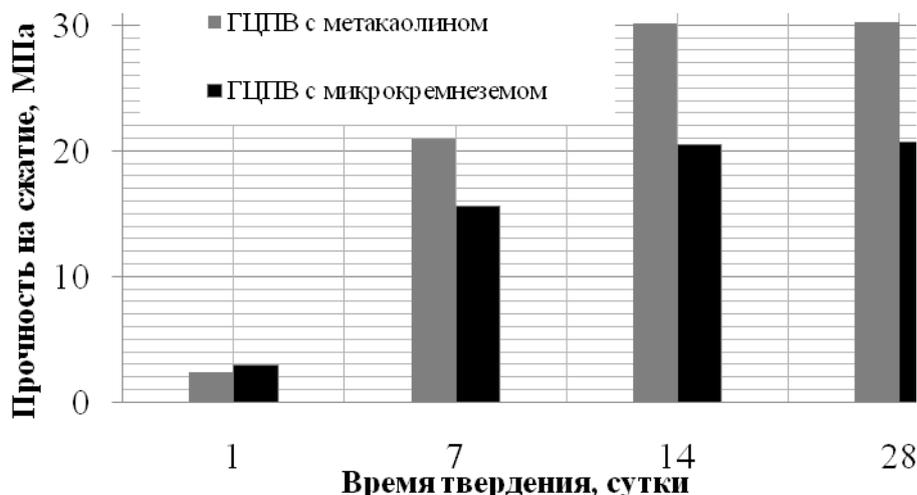


Рисунок 1 – Прочность гипсоцементно-пуццолановых вяжущих

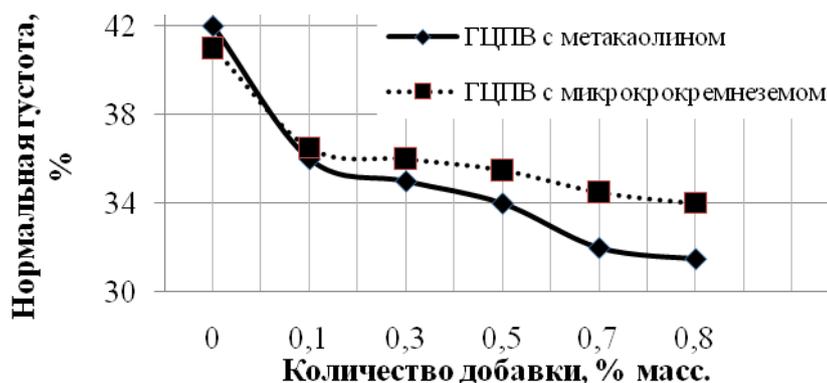


Рисунок 2 - Зависимость нормальной плотности ГЦПВ от количества добавки суперпластификатора

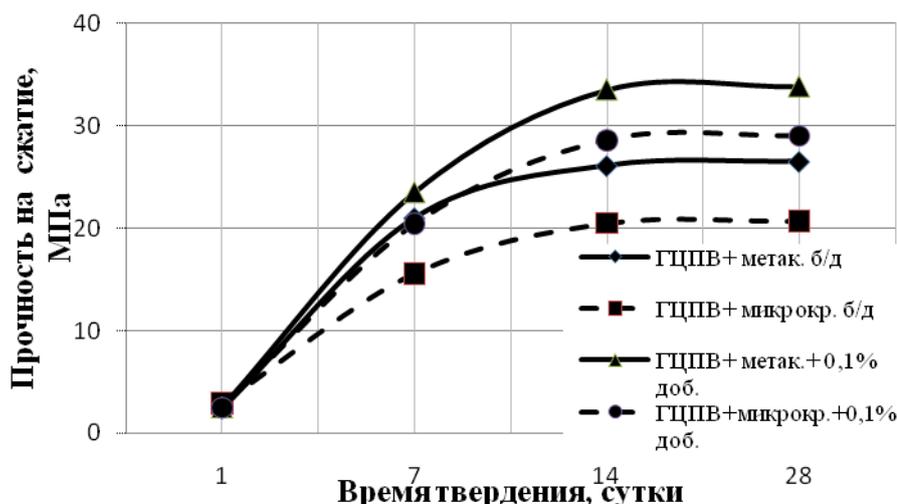


Рисунок 3 – Прочность гипсоцементно-пуццолановых вяжущих с добавкой пластификатора

Введение суперпластификатора в гипсоцементно-пуццолановое вяжущее с добавкой метакаолина позволило повысить прочность образцов на изгиб с 6,7 – до 8,2 МПа, а на сжатие с 26,1 – до 33,5 МПа. А при введении суперпластификатора в ГЦПВ с добавкой микрокремнезема прочность образцов повысилась: при изгибе с 5,2 - до 6,4 МПа, при сжатии с 20,7 - до 28,6 МПа (рис. 3). Повышение прочности вяжущего при введении пластификатора обусловлено снижением В/Г отношения с 41 % до 36 %, и как следствие получением более плотного камня.

Механизм действия пластификатора основан на стерическом и электростатическом отталкивании частиц в тонкодисперсных системах, что обеспечивает высокий уровень подвижности растворов со значительно меньшим количеством воды затворения, обеспечивая более высокую прочность готовых изделий.

В ходе работы были получены гипсоцементно-пуццолановые вяжущие на основе строительного

гипса и портландцемента с активными минеральными добавками метакаолином и микрокремнеземом и исследованы их свойства.

Установлено, что добавка метакаолина эффективнее влияет на свойства вяжущего, что объясняется её природой и большей активностью по сравнению с добавкой микрокремнезема.

Изучено влияние добавки суперпластификатора на гипсоцементно-пуццолановые вяжущие и установлено, что введение добавки в значительной мере уменьшает водогипсовое отношение, что приводит к формированию более плотного и прочного камня.

#### Список литературы

1. Бутт, Ю.М. Практикум по технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. - Москва: Высшая школа, - 1973. - 504 с.
2. ТУ 21-31-62-89. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее вещество. Технические условия. - Москва: Издательство стандартов, 1989. - 19 с.

УДК 666.174.5

Зинина Э.М., Чакветадзе Д.К., Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ $Al_2O_3$ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Li_2O$ - $SnO$ - $P_2O_5$

**Зинина Энжелель Мансуровна**, магистрант кафедры химической технологии стекла и ситаллов, e-mail: [Opportunities\\_93@mail.ru](mailto:Opportunities_93@mail.ru);

**Чакветадзе Джулия Кобаевна**, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Спиридонов Юрий Алексеевич**, к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Изучено влияние оксида алюминия на свойства стекол системы  $Li_2O$ -  $SnO$ -  $P_2O_5$  с добавками  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SrO$ . Подобные стекла перспективны при создании легкоплавких припоечных композиций, применяемых в различных областях науки и техники. В зависимости от содержания вводимой добавки получены значения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР)  $(129 - 146) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ , температур стеклования ( $T_g$ ) –  $(251-310) ^\circ C$  и температур начала деформации ( $T_{н.д.}$ ) –  $(280-337) ^\circ C$ . Растекаемость полученных стекол при температуре  $440^\circ C$  составила  $(169-365)\%$ , потери массы при кипячении –  $(0,14-1,67)\%$ . Полученные данные позволяют рекомендовать составы этих стекол в качестве замены классическим свинцовоборатным стеклам, широко использующимся в качестве основы при создании припоечных композиций.*

**Ключевые слова:** легкоплавкие стекла; фосфатные стекла; легкоплавкие стеклоприпоечные материалы, припоечные стеклокомпозиции

## RESEARCH OF THE INFLUENCE OF $Al_2O_3$ ON THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF LOW-MELTING GLASSES BASED ON $Li_2O$ - $SnO$ - $P_2O_5$

Zinina Enjegel Mansurovna, Chakvetadze Julia Kobaevna, Spiridonov Yury Alexeevich, Sigaev Vladimir Nikolaevich D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The influence of aluminium oxide on the properties of the  $Li_2O$ -  $SnO$ -  $P_2O_5$  based glasses with additives of  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SrO$ . Such glasses are promising in the production of low-melting sealing compositions used in various fields of science and technology. Depending on the content of the additive the following values were obtained: thermal coefficient of linear expansion (TCLE) –  $(129 - 146) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ , glass transition point ( $T_g$ ) –  $(251-310) ^\circ C$  and initial deformation temperature ( $T_{id}$ ) –  $(280-337) ^\circ C$ . The lowability of the obtained glasses at the temperature of  $440^\circ C$  was  $(169-365)\%$ , the losses of mass during boiling -  $(0,14-1,67)\%$ . The achieved values allow recommending the compositions of these glasses as a replacement for classical lead-based glasses widely used as a basis for the glass sealing compositions.*

**Key words:** low-melting glasses, phosphate glasses, low-melting sealing glasses, glass sealing compositions

Широкое применение легкоплавких стекол и стеклокомпозиций на их основе в различных областях науки и техники делают эти материалы одним из наиболее востребованных продуктов на мировом рынке. Низкая температура размягчения, быстрое и равномерное смачивание при спаивании изделий, отсутствие устойчивых термических напряжений после пайки, высокая механическая прочность шва, обеспечение вакуумной плотности соединения и согласование значений ТКЛР стеклоприпоя и спаиваемых материалов являются основными требованиями к припоечным материалам. Ключевыми характеристиками при подборе легкоплавкого стекла, используемого в качестве основы припоечной композиции, является значения ТКЛР и растекаемости материала при температуре спаивания. Близость значений ТКЛР припоя и деталей, подлежащих спаиванию, обеспечивают прочность и долговечность соединения [1]. В качестве основы при создании

припоечных стеклокомпозиций служат свинецсодержащие боратные, фосфатные, ванадатные, висмутсодержащие стекла. Выбор стеклообразующей системы зависит от требуемых эксплуатационных и физико-химических свойств. Кроме того, в настоящее время немаловажную роль играет экологический аспект, предпочтения отдаются материалам, которые не наносят вред здоровью работающего с ними персонала. Перспективными в этом направлении являются фосфатные стекла, не содержащие соединений тяжелых металлов и отвечающие всем требованиям экологической безопасности материалов.

Целью работы является исследование влияния оксида алюминия на свойства фосфатных стекол, которые в дальнейшем могли бы быть использованы в качестве основы для создания припоечных композиций, применяющихся для спаивания изделий из корунда. Традиционно для создания таких композиций использовали свинцовоборатные

стекла, обладающие характеристиками, типичные значения которых приведены ниже для одного из стекол данного класса:

- ТКЛР(50–250°C),  $\alpha$   $117 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  ;
- температура стеклования( $T_g$ ) 303°C;
- температура начала деформации ( $T_{н.д.}$ ) 324°C;
- растекаемость 256% [2];

Значения ТКЛР свинцовоборатных стекол корректировали введением в состав кристаллического наполнителя с низким или отрицательным значением ТКЛР с целью достижения значения ( $66 \pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ), необходимого для получения вакуумплотного соединения корундовой керамики [2].

В качестве основы было выбрано легкоплавкое стекло системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  с различными добавками [3]. Стекла этих составов обладают невысокой химической стойкостью. Для того чтобы

повысить значения этого показателя в состав стекла вводили оксид алюминия в количестве до 5 моль. %.

При синтезе стекол пользовались сырьевыми материалами различной квалификации, а именно, “чда”, “ч”, “хч”, “осч”. Варку стекол проводили в корундовых тиглях емкостью от 50 до 100 мл в электрической муфельной печи с карбидкремниевыми нагревателями. Температура варки составила 1100°C, продолжительность – 30 минут. Полученную стекломассу отливали на плиту из нержавеющей стали. ТКЛР,  $T_g$  и  $T_{н.д.}$  стекол определяли по дилатометрической кривой, записанной на дилатометре NETZSCH DIL 402 PC в интервале температур 50–250°C. Растекаемость рассчитывали по соотношению площадей спрессованной таблетки порошка стекла до и после термообработки при температуре спаивания 440°C. Химическую стойкость стекла измеряли по потерям массы после кипячения в дистиллированной воде в течение одного часа [4].

Составы и свойства стекол фосфатной системы с добавками (сверх 100 %)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1. Составы исследуемых стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$

№	Составы стекол, моль%						
	$\text{P}_2\text{O}_5$	SnO	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	SrO	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (сверх 100%)
1	55	21	21	1	1	1	-
2	55	21	21	1	1	1	1
3	55	21	21	1	1	1	2
4	55	21	21	1	1	1	3
5	55	21	21	1	1	1	4
6	55	21	21	1	1	1	5

Таблица 2. Свойства исследуемых стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$

№	Свойства стекол				
	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{н.д.}, ^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	Растекаемость, %	Потери по массе, %
1	240	266	155	365	8,5
2	251	280	146	345	1,67
3	259	286	141	320	0,68
4	270	293	139	275	0,56
5	280	307	133	225	0,36
6	310	337	129	199	0,14

Введение в состав стекла оксида алюминия позволило повысить значения химической стойкости стекол по отношению к воде выше уровня свинцовоборатного стекла, чьи потери при кипячении составили 3,47 %, и, вместе с тем, привело к изменению дилатометрических характеристик стекол, которые представлены в таблице 2.

Результаты исследования показали, что введение оксида алюминия в количестве до 5 моль.% не только повышает почти на порядок водостойкость с 8,5 % до 0,14 %, но и снижает значения ТКЛР стекла с  $155 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  до  $129 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  (рис.1, таблица 2).

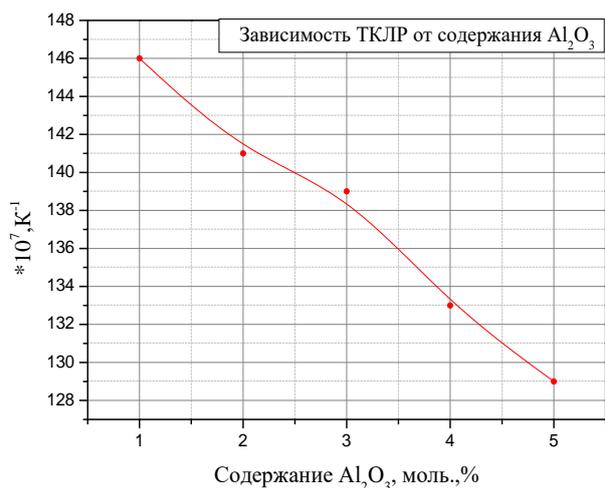


Рис. 1. Влияние содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на значения ТКЛР стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$

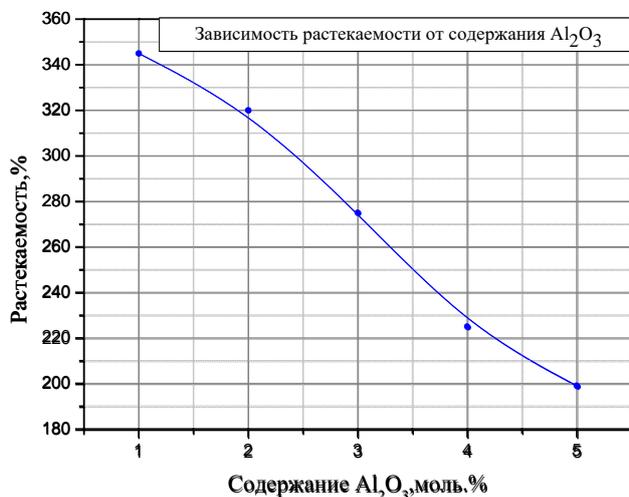


Рис. 2. Влияние содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на значения растекаемости стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$

Введение в состав стекла оксида алюминия свыше 3 моль. % (составы № 5,6 таблица 1,2) приводит к существенному снижению растекаемости (рис.2), что затрудняет использование этих составов в качестве аналогов свинцовоборатному стеклу, имеющему значение растекаемости 256%. Наиболее перспективным для последующей разработки в качестве основы для создания припоечных стеклокомпозиций является стекло, соответствующее составу №4, имеющее значение ТКЛР  $129 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_g - 270^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{н.д.}} - 293^\circ\text{C}$ , растекаемость – 324% и потери массы при кипячении – 0,56%.

Полученные зависимости (рис.1 и рис.2) близки к прямолинейным. Незначительные отклонения в пропорциональности объясняются погрешностями эксперимента.

Проведенное исследование показало, что введение оксида алюминия в состав стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  оказывает существенное влияние на их технологические свойства. Повышенная химическая стойкость, низкие температуры размягчения, высокое значение растекаемости, а также отсутствие оксидов тяжелых металлов – все это делает данные стекла потенциальной заменой классическим свинецосодержащим припоям. Несовпадение значения ТКЛР стекла и корунда может быть устранено введением наполнителя с низким значением ТКЛР и отвечающего требованиям экологической безопасности.

#### Список литературы

1. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М.: Энергия, 1970. - С.4.
2. Чакветадзе Д.К., Легкоплавкие стеклокомпозиции для вакуумноплотного низкотемпературного спаивания изделий в широком интервале значений ТКЛР / Д. К. Чакветадзе, Ю. А. Спиридонов, К.В. Наумова, В.Н. Сигаев, // Успехи в химии и химической технологии-2015.-№7.-Т.29.- С.84-86.
3. JP Patent No.2001106549 Int.Cl C 03 C 8/24
4. ГОСТ 10134.0-82. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Общие требования к методам определения химической стойкости.- Москва: Издательство стандартов, 1983. – 5 с.

УДК 666.1.001.5

Вострикова Н.О., Клименко Н.Н., Сигаев В.Н.

**БЕСЦВЕТНОЕ БЕССВИНЦОВОЕ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩЕЕ ОПТИЧЕСКОЕ СТЕКЛО С ПОНИЖЕННОЙ ПЛОТНОСТЬЮ****Вострикова Наталья Олеговна**, магистрант 2 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;**Клименко Наталия Николаевна**, к.т.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов, e-mail: [klimenko\\_nata@mail.ru](mailto:klimenko_nata@mail.ru);**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Замена оксида свинца, как токсичного вещества, на иные компоненты с сохранением высокопреломляющих свойств является приоритетным направлением исследований в области оптического стекловарения. Кроме того, с каждым годом увеличиваются требования к качеству изображений, что приводит к увеличению веса оптического оборудования. В данной работе исследовано влияние совокупности оксидов, добавляемых в барийборосиликатную матрицу, на показатель преломления и плотность. В результате работы было определено, что влияние оксида на исследуемые свойства зависит от присутствия в матрице других компонентов. Получены следующие оптимальные соотношения оксидов-модификаторов:  $TiO_2/ZrO_2 = 2$ ,  $Nb_2O_5/La_2O_3 = 1$ ,  $CaO/ZnO = 2$ .*

**Ключевые слова:** оптическое стекло, показатель преломления, плотность, оксиды-модификаторы.

**COLORLESS LEAD-FREE OPTICAL GLASS WITH HIGH REFRACTIVE INDEX AND LOW DENSITY**

Vostrikova N.O., Klimenko N.N., Sigaev V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The substitution of lead oxide by other components without sacrificing high-refractive-index properties is a priority line of research in the field of optical glass production. In addition, every year the requirements for image quality increase, which leads to a weight increment of optical equipment. In this paper we investigated the effect of the complex of oxides added to the barium borosilicate matrix on the refractive index and density. As a result of the work it was elucidated that the effect of the oxide on the properties under investigation depends on the presence of other components in the matrix. The following optimal ratios of oxides-modifiers are obtained:  $TiO_2/ZrO_2 = 2$ ,  $Nb_2O_5/La_2O_3 = 1$ ,  $CaO/ZnO = 2$ .*

**Keywords:** optical glass, refractive index, density, oxides-modifiers.

В настоящее время четко прослеживается тенденция к разработке новых материалов, в которых отсутствует токсичный свинец и его соединения. Замена оксида свинца на иные высокопреломляющие компоненты может привести к нежелательному утяжелению оптического стекла, что обуславливает необходимость поиска оптимума показателя преломления и плотности. Оптимальными оксидами-модификаторами, согласно литературе, являются  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $La_2O_3$ ,  $CaO$  и  $ZnO$  [1-4].

На начальном этапе исследования мы синтезировали ряд матриц (таблица 1) на основе  $BaO-B_2O_3-SiO_2$  системы. Данная система является оптимальной за счет присутствия в ней высокопреломляющего оксида бария и принципиальной доступности компонентов. Сырьевые материалы (х.ч.): карбонат бария, борная кислота, аморфный оксид кремния. Варка осуществлялась в корундовых тиглях при температуре  $1450^\circ C$ , 1 час выдержки, отлив на стальную подложку; отжиг – при  $600^\circ C$ , 2 часа выдержки, охлаждение в режиме инерционного остывания печи. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания, а показатель

преломления на рефрактометре Аббе (NAR-3T). Данные по преломляющей способности образца BBS-6 отсутствуют по причине наличия в нем высокого количества трещин.

**Таблица 1. Составы матриц, их плотность и показатель преломления**

Обозначение состава	Содержание оксидов, мол.%			$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$n_d$
	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		
BBS-1	55	15	30	3850	1,6504
BBS-2	45	15	40	3610	1,6350
BBS-3	35	35	30	3270	1,5835
BBS-4	18	29	53	3370	-
BBS-5	12	38	50	2620	1,5664
BBS-6	7	40	53	2590	1,5134

Из полученных данных видно, что с увеличением содержания в стекле оксида бария плотность и показатель преломления увеличиваются пропорционально и равномерно. Стекло состава BBS-1, обладающее наивысшей преломляющей способностью, выбрано для дальнейшей модификации.

Плотность и показатель преломления являются аддитивными свойствами. Однако теоретические расчеты для многокомпонентных стекол чаще всего расходятся с практическими данными, т.к. характер влияния одного компонента будет зависеть как от присутствия иных компонентов, так и от их процентного содержания. В данной работе получены стекла, в которых варьировались соотношения пар оксидов следующим образом: в два раза меньше,

равно, в два раза больше (таблица 2). Сырьевые материалы (х.ч.): карбонаты бария и кальция, борная кислота, аморфный оксид кремния, оксиды титана, циркония, лантана, ниобия и цинка. Варка и отжиг модифицированных стекол осуществлялась в тех же условиях, что и матриц. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания, а показатель преломления на геммологическом рефрактометре (CL-181).

Таблица 2. Составы, плотность и показатель преломления модифицированных стекол

№№	Содержание оксидов, мол.%									Плотность, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Показатель преломления, $n^d$
	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CaO	ZnO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
0	55	15	30	-	-	-	-	-	-	3890	1,643
1	53,35	14,55	29,1	1	2	-	-	-	-	3970	1,657
2				1,5	1,5	-	-	-	-	3790	1,660
3				2	1	-	-	-	-	4080	1,670
4	46,75	12,75	25,5	-	-	5	10	-	-	4080	1,661
5				-	-	7,5	7,5	-	-	3950	1,659
6				-	-	10	5	-	-	3940	1,659
7	45,1	12,3	24,6	2	1	5	10	-	-	4040	1,667
8						7,5	7,5	-	-	3980	1,667
9						10	5	-	-	3960	1,670
10	50,05	13,65	27,3	-	-	-	-	3	6	3950	1,695
11				-	-	-	-	4,5	4,5	4750	1,698
12				-	-	-	-	6	3	4560	1,705
13	38,5	10,5	21	2	1	10	5	3	6	Кристаллизация, BaZn <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,67</sub> O <sub>3</sub>	
14								4,5	4,5	4360	1,748
15								6	3	4440	1,747
16	40,15	10,95	21,9	-	3	10	5	4,5	4,5	4140	1,677
17				-	3	10	5	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6	4170	1,712
18				-	3	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5	3	6	4050	1,711

Преломляющая способность среды и ее плотность находятся в прямопропорциональной зависимости. Однако полученные данные свидетельствуют о том, что при одновременном присутствии нескольких компонентов этот характер может изменяться.

При увеличении содержания в матрице оксида титана (№№ 1-3) показатель преломления растет; при этом, благодаря присутствию оксида циркония, зависимость плотности от содержания оксида титана имеет минимум при равном их содержании (№ 2). Оптимальным соотношением TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> является 2 (№ 3), т.к. показатель преломления, увеличенный на 0,010, в данном случае имеет приоритет над плотностью.

В случае увеличения оксида кальция по отношению к оксиду цинка преломляющая способность стекол незначительно падает и затем не

изменяется (№№ 4-5), снижается и плотность. Однако присутствие в стекле оксидов титана и циркония (№ 9) повышает показатель преломления ( $\Delta n^d = +0,009$ ) с одновременным снижением плотности ( $\Delta \rho = -120$ ). При этом максимум показателя преломления достигается при большем содержании оксида кальция. Таким образом, в присутствии TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> оптимальным соотношением CaO/ZnO является 2.

Самая высокая плотность стекла (4750 кг/м<sup>3</sup>) была получена при добавлении в матрицу оксидов лантана и ниобия в соотношении 1 (№ 11). При дальнейшем увеличении содержания оксида лантана плотность снижается, а преломляющая способность увеличивается, достигая своего максимума в значении 1,705 (№ 12). Одновременное присутствие оксидов титана, циркония, кальция и цинка (№№ 13-15) резко изменяет свойства стекла. Состав № 13

закристаллизовался в процессе выработки; качественный анализ (рис.1), который осуществлен методом РФА на дифрактометре ДРОН-3М, показал, что при этом выделяется  $BaZn_{0,33}Nb_{0,67}O_3$  (№ карточки 39-1474). Оптимальным соотношением  $La_2O_3/Nb_2O_5$  в присутствии  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CaO$  и  $ZnO$  является 1 (№ 14): это стекло имеет наивысший показатель преломления (1,748), низкую плотность ( $4360 \text{ кг/м}^3$ ) и не кристаллизуется при выработке.

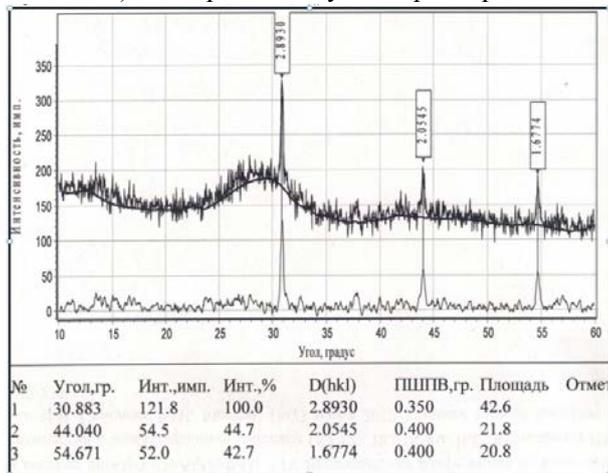


Рис.1. Рентгенограмма образца № 13

Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) монолитных образцов стекол №№ 0, 3, 6, 9, 11, 14 (рис. 2) показывает, что при добавлении в матрицу (№ 0) оксидов титана, циркония (№ 3), кальция и цинка (№ 6)  $T_g$  уменьшается, а при добавлении оксидов ниобия и лантана (№ 11) – значительно увеличивается. Добавление оксидов лантана и ниобия к матрице, содержащей  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CaO$  и  $ZnO$  (№ 14), приводит к выделению нескольких кристаллических фаз.

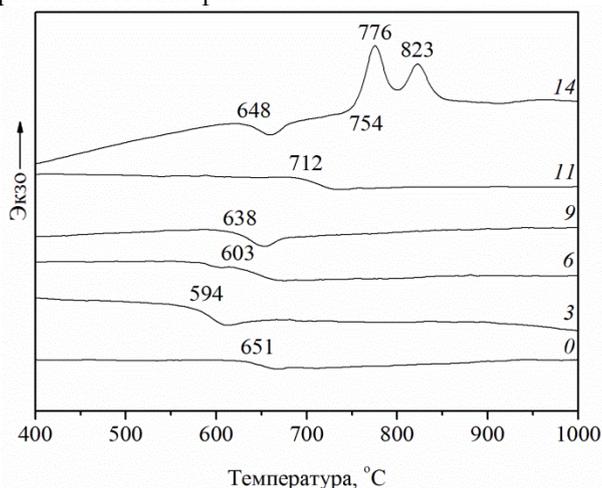


Рис.2. Кривые ДСК монолитных образцов №№ 0, 3, 6, 9, 11, 14

В стеклах №№ 16-18 оксид титана полностью замещен оксидом циркония, т.к. стекла с  $TiO_2$  обладают остаточным двулучепреломлением, которое невозможно снять с помощью отжига. Если сравнить составы № 14 и 16, можно заметить, что отсутствие оксида титана приводит к уменьшению плотности ( $\Delta\rho = -220$ ) и преломляющей способности ( $\Delta n^d = -0,071$ ); последний фактор не позволяет принять такую замену оптимальной.

Составы № 17 и 18 синтезированы с последовательной заменой оксидов ниобия и цинка на оксид алюминия для уменьшения склонности к кристаллизации. При этом данный шаг позволил значительно уменьшить плотность и увеличить показатель преломления, в то время как для  $Al_2O_3$  такое влияние нехарактерно. Вероятнее всего, это связано с тем, что данный оксид переводит часть  $B_2O_3$  из структуры с КЧ = 3 (парциальный  $n^d = 1,464$ ) в структуру с КЧ = 4 (парциальный  $n^d = 1,61$ ). При этом доля этих групп зависит от соотношения всех оксидов в составе стекла [5].

В результате работы было определено, что влияние оксида на исследуемые свойства зависит от наличия в матрице других компонентов. Получены следующие оптимальные соотношения оксидов-модификаторов при одновременном их присутствии в барийборсиликатной матрице:  $TiO_2/ZrO_2 = 2$ ,  $Nb_2O_5/La_2O_3 = 1$ ,  $CaO/ZnO = 2$ . Оптимальный состав стекла, мол. %: 38,5 BaO, 10,5  $B_2O_3$ , 21  $SiO_2$ , 2  $TiO_2$ , 1  $ZrO_2$ , 10 CaO, 5 ZnO, 4,5  $La_2O_3$ , 4,5  $Nb_2O_5$ , с  $\rho = 4360 \text{ кг/м}^3$  и  $n^d = 1,748$ .

### Список литературы

- Ritter S. M. et al. Lead and arsenic free optical glass with high refractive index: пат. 7670973 США. – 2010.
- Wolff S., Hansen S., Woelfel U. Lead and arsenic free optical hard crown glasses: пат. 7605100 США. – 2009.
- Sagara H. Silicon-aluminum-calcium-titanium-oxides: пат. 4055435 США. – 1977.
- Morishita M., Onozawa M. Niobium oxide in environmental friendly optical glass //Proceedings of the international Symposium Niobium. – 2001.
- Немилов С. В. Оптическое материаловедение. Оптические стекла: Учебное пособие//СПбГУ ИТМО.– 175с. – 2011.

УДК 666:11.01:54.03:536.425

Липатьев А.С., Лотарев С.В., Липатьева Т.О., Пресняков М.Ю., Федотов С.С., Лопатина Е.В., Моисеев И.А., Сигаев В. Н.

## МИКРОСТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАНАЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ В ЛАНТАНОБОРОГЕРМАНАТНОМ СТЕКЛЕ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ

**Липатьев Алексей Сергеевич**, к.х.н., инженер кафедры химической технологии стекла и ситаллов, e-mail: lipatievas@yandex.ru;

**Лотарев Сергей Викторович**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Липатьева Татьяна Олеговна**, инженер кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Федотов Сергей Сергеевич**, аспирант, инженер кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Лопатина Елена Владимировна**, к.т.н., старший научный сотрудник кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Моисеев Иван Алексеевич**, студент 3 курса факультета неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

**Пресняков Михаил Юрьевич**, к.т.н., руководитель Ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии КК НБИКС-технологий НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия  
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

*Методами атомно-силовой микроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследована структура кристаллических каналов, сформированных в объеме лантаноборогерманатного стекла под действием фемтосекундного лазерного пучка. Подтверждена ориентированность полярной оси кристаллов вдоль направления сканирования лазерным пучком и обнаружены границы раздела кристаллических зерен стилвеллитоподобной фазы  $LaBGeO_5$ . Дальнейшие исследования, направленные на оптимизацию условий лазерной кристаллизации стекла, позволят повысить качество кристаллической структуры каналов и раскрыть потенциал их применений в активных устройствах фотоники и интегральной оптики.*

**Ключевые слова:** лантаноборогерманатное стекло, лазер, кристаллизация,  $LaBGeO_5$ , атомно-силовая микроскопия, электронная микроскопия.

## MICROSTRUCTURE OF CRYSTALLINE CHANNELS FABRICATED IN LANTHANUM BOROGERMANATE GLASS BY FEMTOSECOND LASER BEAM

Lipatiev A.S., Lotarev S.V., Lipateva T.O., Presnyakov M.Yu.\*, Fedotov S.S., Lopatina E.V., Moiseev I.A., Sigaev V.N.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

*Local crystallization of lanthanum borogermanate glass by means of femtosecond laser beam irradiation was performed and the structure of the obtained crystal channels was studied using atomic force microscopy, scanning and transmission electron microscopy. The orientation of the polar axis of the crystals along the scanning direction by the laser beam has been confirmed by the transmission electron microscopy method and the crystalline grains boundaries of the  $LaBGeO_5$  phase have been found. Further studies to optimize the conditions of laser crystallization are required in order to improve the quality of the crystal structure of the channels and to reveal the potential of their use in active photonic devices and integrated optics.*

**Keywords:** lanthanum borogermanate glass, laser, crystallization,  $LaBGeO_5$ , electron microscopy.

Метод кристаллизации стекол сфокусированным лазерным пучком открывает уникальные возможности локального формирования микрокристаллических структур в объеме и на поверхности стекла [1] и создания перспективных стеклокристаллических материалов с заданными нелинейно-оптическими, спектрально-люминесцентными и другими специальными свойствами. Среди множества стеклообразующих систем, в стеклах которых возможно локальное выделение лазерным пучком кристаллической фазы, особое внимание привлекает лантаноборогерманатная система, для которой

детально изучены возможности как поверхностной [2], так и объемной кристаллизации [3] нелинейнооптического борогерманата лантана  $LaBGeO_5$ . Недавно было показано, что модулированием профиля лазерного пучка с помощью пространственного модулятора света [4] или введения в экспериментальную схему дополнительных оптических элементов [5] можно контролировать форму формируемых кристаллических каналов. Однако внутренняя структура кристаллических каналов, сформированных в объеме лантаноборогерманатного стекла, которая

определяет их потенциальные применения в качестве волноводов, активной среды миниатюрных лазеров, в настоящее время изучена слабо, а ее исследования методом просвечивающей электронной микроскопии до сих пор не приводились. В данной работе внутренняя структура кристаллического канала, сформированного сфокусированным фемтосекундным лазерным пучком изучена методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии.

В качестве объекта для лазерной кристаллизации было выбрано стекло состава (мол.%)  $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{GeO}_2$ , смещенного от состава выделяющейся в процессе лазерного облучения кристаллической фазы  $\text{LaBGeO}_5$  за счет частичного замещения оксида германия на оксид бора. Это смещение обеспечило снижение кристаллизационной способности стекла, что в свою очередь позволило получить отливку стекла цилиндрической формы диаметром 3 см и высотой 5 см без кристаллических включений. Варка стекла проводилась в электрической печи при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в платиновом тигле с крышкой. После выдержки при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 30 мин расплав стекла был отлит в стальную цилиндрическую форму, и в ней помещен в муфельную печь, разогретую до  $640^\circ\text{C}$ . Отожженная отливка стекла разрезалась на пластины площадью около  $7\text{ см}^2$ , стороны которых впоследствии шлифовались и полировались с обеих сторон.

Для локальной кристаллизации образцов применялся фемтосекундный лазер ТЕТА-100, излучающий импульсы с энергией 2,8 мкДж, длительностью 300 фс и частотой следования 100 кГц на длине волны 1030 нм. Лазерный пучок фокусировался в объем стекла на глубину около 360 мкм с помощью объектива Olympus LCPLNIR 20X (числовая апертура 0,45), расчетный диаметр перетяжки лазерного пучка был равен  $\sim 3$  мкм. Скорость перемещения образца относительно сфокусированного пучка составляла 20 мкм/с.

Для исследований методами АСМ, СЭМ и ТЭМ, проводившихся на атомно-силовом микроскопе ИНТЕГРА-Спектра, сканирующем электронном микроскопе Helios Nanolab 600i (FEI) и просвечивающем электронном микроскопе Titan 80-300 S/TEM (FEI), кристаллический канал выводился на поверхность с помощью полировки, а рельеф на месте его выхода на поверхность, необходимый для визуализации торца волновода, был сформирован травлением в 5 %-ном растворе соляной кислоты в течение 15 минут. Контроль выведения кристаллического канала на поверхность осуществлялся с помощью поляризационного оптического микроскопа Olympus BX51. Для ПЭМ участок кристаллического канала вырезался непосредственно из области, выведенной на поверхность образца, с помощью галлиевой ионной пушки и утончался с помощью аргоновой ионной пушки.

На рис. 1 приведена оптическая микрофотография сформированного лазерным

пучком кристаллического канала, которая получена в скрещенных поляризаторах.

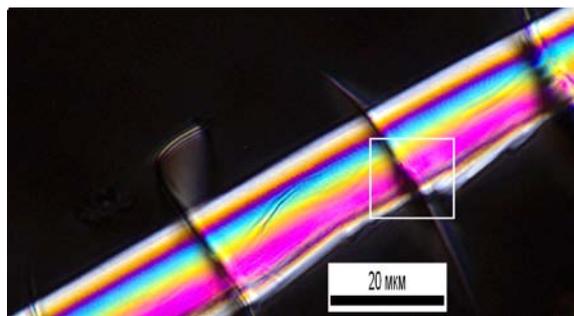


Рис. 1. Оптическая микрофотография кристаллического канала в скрещенных поляризаторах. Квадратом выделена область съемки изображения АСМ

Сформированный кристаллический канал на фотографии имеет окраску вследствие двулучепреломления кристалла  $\text{LaBGeO}_5$ , причем цвет зависит от толщины канала и разности обыкновенного и необыкновенного показателей преломления. На рис. 1 четко видны трещины, проходящие перпендикулярно кристаллическому каналу. Стоит отметить, что трещины могут образовываться при лазерной кристаллизации вследствие значительных градиентов температур в области перетяжки лазерного пучка, а также разницы в коэффициентах термического расширения стекла и кристалла  $\text{LaBGeO}_5$ , вызывающих напряжения на границе стекло-кристалл. Однако при оптимизации режима лазерной обработки можно практически исключить данный негативный эффект. Тем не менее, присутствие остаточных напряжений в области воздействия лазерного пучка привело к образованию трещин в процессе полировки образца при выводе кристаллического канала на поверхность. Результаты АСМ (рис. 2) не показали какой-либо структурной неоднородности кристаллического канала, которая могла бы отразиться на рельефе его сечения. Можно видеть только трещину, возникшую при выводе кристаллического канала на поверхность, а также более мелкие царапины, появившиеся при полировке.

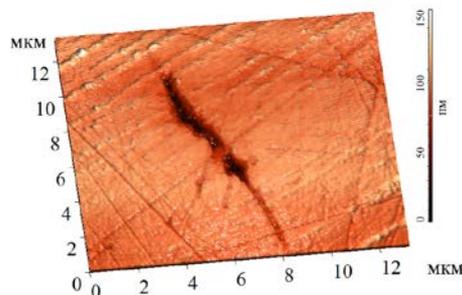


Рис. 2. АСМ изображение части кристаллического канала

Изображения СЭМ, продольного, так и поперечного срезов (рис. 3), также не выявили очевидных границ раздела кристаллических зерен или участков стеклофазы в пределах сечения кристаллического канала.

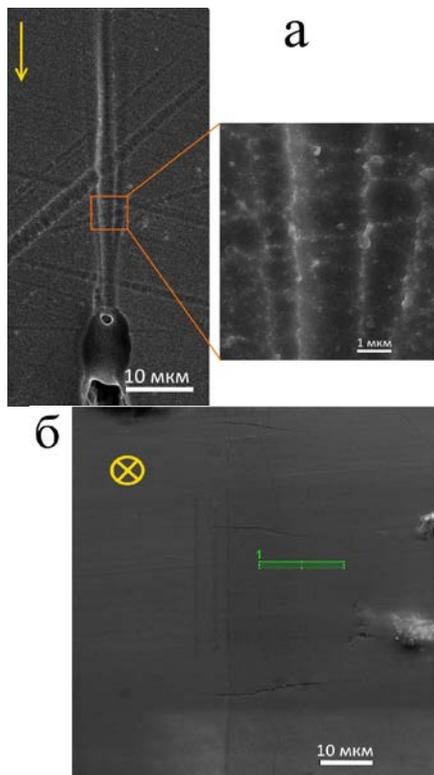


Рис. 3. Электронные микрофотографии (СЭМ) поперечного (а) и продольного (б) сечения кристаллического канала. Стрелки показывают направление записывающего лазерного пучка. 1 - область, из которой был вырезан участок канала для ПЭМ

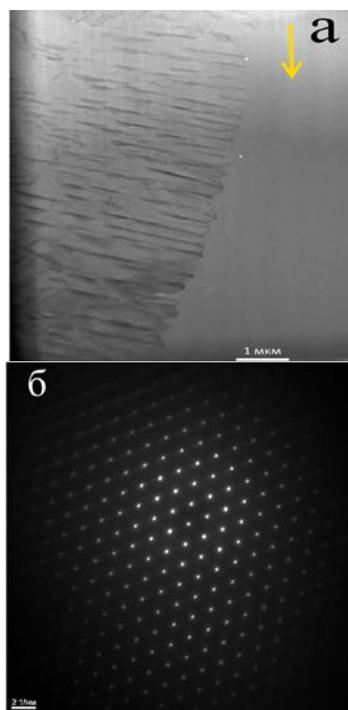


Рис. 4. Электронная микрофотография (ПЭМ) участка поперечного среза кристаллического канала (а) и соответствующая дифракционная картина (б). Стрелка указывает направление записывающего лазерного пучка

Исходя из результатов работы [6], для обнаружения структуры кристаллов  $\text{LaBGeO}_5$ , сформированных в объеме стекла, необходимо применение СЭМ с переменным давлением и тщательный подбор условий съемки. Тем не менее, изучение части поперечного среза кристаллического

канала с помощью ПЭМ позволило увидеть тонкую структуру и явно зафиксировать границы раздела кристаллических зерен. Установлено, что кристаллические участки в поперечном сечении канала имеют размеры 80-200 нм. Дифракционная картина среза кристаллического канала соответствует кристаллу  $\text{LaBGeO}_5$  (карта ICSD#39262) с ориентацией вдоль направления сканирования лазерным пучком, причем отклонения полярной оси  $c$  от направления сканирования для светлых и темных кристаллических участков, показанных на рис. 4а составляет не более 5 градусов. Этот результат хорошо согласуется с ранее полученными с помощью поляризационной спектроскопии комбинационного рассеяния данными по ориентации полярной оси кристаллических каналов  $\text{LaBGeO}_5$  [5]

Таким образом, применение ПЭМ позволяет наиболее полно изучить внутреннюю структуру кристаллических каналов, сформированных в объеме стекла лазерным пучком. Для установления взаимосвязи параметров лазерной обработки и качества формируемых кристаллических структур требуются дальнейшие исследования, которые в перспективе позволят контролировать процесс локальной лазерной кристаллизации в наномасштабе.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 16-33-60081, 16-33-01050, 16-03-00541) и Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Z50.31.0009).*

#### Список литературы

1. Komatsu T., Honma T. Laser patterning and characterization of optical active crystals in glasses //Journal of Asian Ceramic Societies. – 2013. – Vol. 1. – Iss. 1. – P. 9-16.
2. Бахтамаева А. С., Лотарев С. В., Сигаев В. Н. и др. Локальная кристаллизация неодим-содержащего стекла системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  под действием лазерного излучения // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – №. 6 (111) – С.65-68.
3. Гельманова Т. О., Лотарев С. В., Липатьев А.С. и др. Условия роста микрокристаллов в лантаноборогерманатном стекле под действием фемтосекундного лазерного пучка // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – №. 8 (157) – С. 113-115.
4. Stone A., Jain H., Dierolf V. et al. Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics //Scientific reports. – 2015. – Vol. 5. – P. 10391.
5. Липатьев А.С., Липатева Т.О., Лотарев С.В. и др. Особенности кристаллизации лантаноборогерманатного стекла фемтосекундным лазерным пучком // Стекло и керамика. – 2016. - №12. – С. 8-13
6. Stone A. Three-dimensional fabrication of functional single crystal waveguides inside glass by femtosecond laser irradiation: Doctoral dissertation, Lehigh University. – 2014. – 251 pages

УДК 666.221.6

Шахгильдян Г.Ю., Липатьев А.С., Ветчинников М.П., Попова В.В., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА НА ФОРМИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ МИКРООБЛАСТЕЙ В ЦИНКОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

**Шахгильдян Георгий Юрьевич**, к.х.н., инженер лаборатории лазерного наноструктурирования стекла кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Липатьев Алексей Сергеевич**, к.х.н., инженер лаборатории лазерного наноструктурирования стекла кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Ветчинников Максим Павлович**, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Попова Виктория Витальевна**, студент магистр кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Лотарев Сергей Викторович**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., профессор кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: vlad.sigaev@gmail.com

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В работе представлены результаты исследования фемтосекундного лазерного модифицирования цинкофосфатных стекол с различным содержанием серебра. Выявлены наиболее оптимальные составы стекол, отвечающие эффективно формированию люминесцирующих микрообластей совместно с параметрами двулучепреломления. Полученные результаты демонстрируют перспективность исследований таких стекол для потенциальных применений в наноптонике и хранении информации.*

**Ключевые слова:** фосфатное стекло, нанокластеры серебра, наночастицы серебра, люминесценция, фемтосекундный лазер

## INFLUENCE OF SILVER CONTENT ON A FORMATION OF LUMINESCENT MICROREGIONS IN ZINC-PHOSPHATE GLASSES BY LASER BEAM

Shahgildyan G.Yu., Lipatiev A.S., Vetchinnikov M.P., Popova V.V., Lotarev S.V., Sigaev V.N.

D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The paper presents the results of a study of femtosecond laser modification of zinc-phosphate glasses with different content of silver. The most optimal compositions of glasses, corresponding to the effective formation of luminescent microdomain in conjunction with birefringence parameters have been determined. These results demonstrate the prospects of research of such glasses for potential application in nanophotonics and storage of information.*

**Key words:** phosphate glass, silver nanoclusters, silver nanoparticles, luminescence, femtosecond laser.

На сегодняшний день исследование процессов, происходящих при фемтосекундном лазерном модифицировании (ФЛМ) оптически прозрачных сред, получило активное развитие в связи с возможностью создания на базе данной методики различных устройств, применимых в интегральной оптике, оптоэлектронике наноптонике и других областях. Одним из наиболее перспективных применений метода ФЛМ с точки зрения практической реализации является создание многомерной оптической памяти на основе оксидных стекол. В качестве потенциального кандидата на роль материала для создания оптических носителей информации нового

поколения могут служить серебросодержащие цинкофосфатные стекла. Ранее нами была продемонстрирована возможность формирования под действием лазерного излучения локальных микрообластей, обладающих как люминесценцией, так и поляризационно-зависимым двулучепреломлением в таких стеклах [1], что открывает путь к возможности осуществления сверхплотной записи информации в подобном носителе за счет кодирования более четырех информационных битов в одну микрообласть. Несмотря на то, что процессы формирования люминесцирующих областей были подробно исследованы в работах [2, 3], влияние содержания

серебра на формирование подобных микрообластей до сих пор не изучено, поэтому исследование фемтосекундного лазерного модифицирования цинкофосфатных стекол с различным содержанием серебра стало основной целью данной работы.

Для проведения исследований были синтезированы стекла составов  $x\text{Ag}_2\text{O}$ ;  $(100 - x) \cdot [57\text{ZnO}; 43\text{P}_2\text{O}_5]$ , где  $x = 0, 1, 4, 8, 16$  мол.%, обозначенные в соответствии с содержанием оксида серебра как PZA-1, -4, -8, -16. Варку стекол производили в корундовых тиглях в лабораторной электрической печи с карбидокремиевыми нагревателями при температуре  $1200^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 2 часов. Стекла выработывались в подогретую металлическую форму. С целью снятия остаточных напряжений отливки стекол отжигались при  $325^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Влияние химического состава на структуру и свойства цинкофосфатных стекол было изучено нами ранее [4].

Для проведения исследований по лазерному модифицированию были подготовлены полированные плоскопараллельные пластины. Лазерное облучение проводили при помощи установки на базе лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd.) с длиной волны излучения 1030 нм, частотой следования импульсов 100 кГц и длительностью импульсов 600 фс; энергия импульсов изменялась в диапазоне от 18 до 144 нДж, а количество импульсов – от  $1,25 \cdot 10^5$  до  $10 \cdot 10^5$ .

Изучение сформированных микрообластей производилось с помощью флуоресцентного микроскопа Olympus BX41TF; люминесценция регистрировалась в диапазоне 435-480 нм при возбуждении 340-380 нм. В результате ФЛМ образцов синтезированных стекол наблюдалось формирование кольцевидных микрообластей (рисунок 1а), размер которых линейно возрастал с увеличением энергии и числа импульсов (рисунок 1б). Подобная форма областей объясняется гауссовым распределением интенсивности в лазерном пучке. Увеличение линейного размера сформированных микрообластей при увеличении вышеуказанных параметров может быть вызвано как большим локальным нагревом стекла и, как следствие, увеличением тепловой зоны воздействия лазера, так и снижением температуры стеклования ввиду увеличения молярного содержания оксида серебра в составе изучаемых стекол. Важно отметить, что превышение значения энергии импульсов 100 нДж приводило к нарушениям однородности структуры микрообластей, неоднородному распределению сигнала люминесценции и значительному локальному изменению показателя преломления.

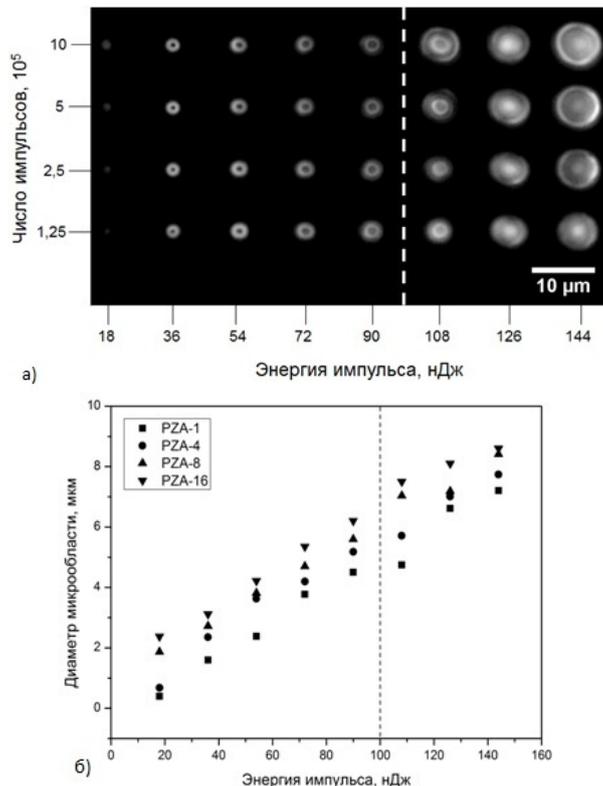


Рис. 1а) Изображение сформированных в стекле состава PZA-8 микрообластей, полученное на флуоресцентном микроскопе (возбуждение на длине волны 340-380 нм), б) Зависимость диаметра сформированных микрообластей от энергии импульсов для образцов стекол с различным содержанием серебра

На рисунке 2 приведена полутоновая карта интенсивности люминесценции сформированных микрообластей в зависимости от содержания оксида серебра и энергии импульсов. Количество импульсов при этом было неизменно ( $10 \cdot 10^5$ ). Из данной схемы отчетливо видно, что наибольшей интенсивностью обладает стекло, содержащее 16 мол.% серебра, а наименьшей – 1 мол.%. Несмотря на это, коэффициент усиления люминесценции в обоих случаях незначителен. В то же время стекла с 4 и 8 мол.% обладают наибольшими коэффициентами усиления люминесценции – 4,1 и 3,5 соответственно, что делает их предпочтительными среди всех изучаемых составов стекол.

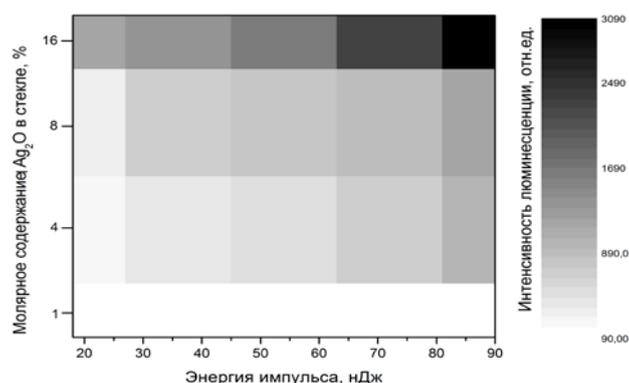


Рис. 2 Полутоновая карта интегральной интенсивности люминесценции микрообластей в зависимости от молярного содержания серебра в стекле и энергии импульсов

Детальный анализ сформированных лазерным пучком микрообластей в объеме исследуемых стекол методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволил выявить в них присутствие не только нанокластеров, но и наночастиц серебра размером от 2 до 30 нм (рисунок 3). Известно, что металлические наночастицы размером более 3 нм обладают эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), что выражается в желтой окраске областей при их наблюдении в оптический микроскоп, в то время как нанокластеры металлов (размер от 0,5 до 3 нм) склонны к проявлению люминесценции [5], поэтому в данном случае их формирование предпочтительнее. Одновременное образование и нанокластеров и наночастиц серебра можно объяснить избыточным тепловым эффектом выбранного нами режима лазерного воздействия, способствующим росту нанокластеров до уровня наночастиц. Поэтому особую актуальность носит исследование влияния различных режимов лазерного модифицирования изучаемых стекол на формирование люминесцирующих и двулучепреломляющих микрообластей, что будет проделано нами в дальнейших работах.

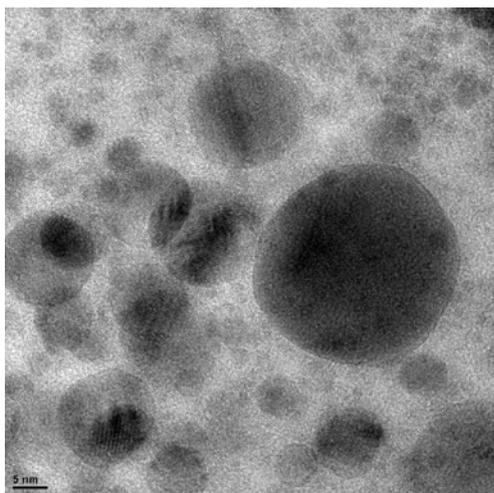


Рис. 3 Изображение наночастиц серебра в модифицированной микрообласти стекла PZA-4, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Таким образом, в работе были определены параметры облучения и концентрации серебра в изучаемых стеклах, отвечающих наиболее эффективному формированию микрообластей, проявляющих одновременно и люминесценцию, и поляризационно-зависимое двулучепреломление. Полученные результаты крайне важны для достижения в будущем независимого управления параметрами микрообластей – люминесценции и двулучепреломления, и, как следствие, возможности кодирования в них информации.

*Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК-9290.2016.3) и Министерства образования и науки РФ (грант №14.Z50.31.0009).*

#### Список литературы

1. Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Липатьева Т.О. и др. Формирование люминесцирующих и двулучепреломляющих микрообластей в фосфатном стекле, содержащем серебро // Стекло и керамика. 2016. №8. С.3-9.
2. Royon A., Bourhis K., Bellec M. *et al.* Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium // *Advanced materials*. – 2010. – Т. 22. – №. 46. – С. 5282-5286.
3. Marquestant N., Petit Y., Royon A. *et al.* Three-dimensional silver nanoparticle formation using femtosecond laser irradiation in phosphate glasses: analogy with photography // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V.24. P.5824-5832.
4. Попова В.В., Ветчинников М.П., Шахгильдян Г.Ю. и др. Структура и свойства цинкфосфатных стекол, содержащих серебро // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. – Т. 30. - №7. – С. 86-88.
5. Kreibig U. Systems of small metal particles: Optical properties and their structure dependences // *Zeitschrift für Physik D Atoms. Molecules and Clusters*. 1986. V.3. №2. P.239-249

УДК 666.227.8

Алексеев Р.О., Клименко Н.Н., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

## ЛАНТАНАЛЮМОБОРОСИЛИКАТНАЯ СИСТЕМА КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

**Алексеев Роман Олегович** студент-магистр факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, e-mail: alexeev-roma@mail.ru;

**Клименко Наталия Николаевна** к.т.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева;

**Савинков Виталий Иванович** к.т.н., с.н.с. Международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла им. П.Д. Саркисова РХТУ им. Д. И. Менделеева;

**Сигаев Владимир Николаевич** д.х.н. профессор, зав. кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Исследованы стекла лантаналюмоборосиликатной системы в широкой области составов. Установлено, что наилучшими технологическими свойствами, минимальной кристаллизационной способностью и высокими значениями показателя преломления обладают стекла с содержанием компонентов в пределах:  $\text{SiO}_2$  (10 – 55 мол. %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3 – 25 мол. %),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (7 – 40 мол.%) и при фиксированном содержании  $\text{La}_2\text{O}_3$  (27 мол. %).*

**Ключевые слова:** лантаналюмоборосиликатные стекла, оптические стекла, кристаллизация стекла, плотность, показатель преломления.

## LANTHANUM-ALUMINOBOROSILICATE SYSTEM AS A BASIC FOR OBTAINING OPTICAL GLASSES

Alexeev R.O., Klimenko N.N., Savinkov V.I., Sigaev V.N.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The glasses of the lanthanum-aluminoborosilicate system in a wide range of compositions have been investigated. It has been established that glasses with a content of components within the limits of:  $\text{SiO}_2$  (10 - 55 mol. %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3-25 mol. %),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (7-40 mol. %) and at a fixed content of  $\text{La}_2\text{O}_3$  (27 mol. %).*

**Keywords:** lanthanum-aluminoborosilicate glasses, optical glasses, glass crystallization, density, refractive index.

Одной из основных проблем технической оптики наших дней и ближайших лет является создание оптических систем высоких оптических параметров и качества оптического изображения. Создание подобных систем позволит проводить высокоинформативные наблюдения, фотографирование и космические исследования природных ресурсов Земли и планет одновременно в разных зонах спектра [1]. Для решения этих задач необходимо расширение существующей отечественной номенклатуры оптических стекол и создание совершенно новых стекол со специальными оптическими характеристиками.

На сегодняшний день требования к оптическому стеклу стремительно возрастают в связи с разработкой новейших оптических систем для изменения, передачи и хранения информации. К этим требованиям относятся высокие значения показателя преломления  $n_D$ , низкие значения средней дисперсии ( $n_F - n_C$ ), а также для приборов с лимитированной массой важным показателем является значение плотности стекла. Обеспечение указанных параметров достигается, прежде всего,

составом стекла. Высокие значения показателя преломления обеспечивается присутствием в стекле таких компонентов как  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и т.д. В качестве стеклообразующей системы для оптического стекла традиционно используется силикатная и боросиликатная матрица, которая позволяет в широких пределах вводить модифицирующие добавки, обеспечивающие требуемые параметры [2].

Нахождение оптимальных составов стекол для введения в них модифицирующих компонентов повышающих оптические характеристики, требует и разработки методов их получения. Стекла должны обладать низкой склонностью к кристаллизации и высокой химической устойчивостью. Аллюмоборосиликатная система хорошо зарекомендовала себя в качестве стеклообразующей системы для получения стекол химически и радиационно устойчивых, а также обладающих низкой склонностью к кристаллизации. Она известна и в оптическом стекловарении при получении оптических стекол марки СТК (сверхтяжелые кроны) и специальных магнитооптических стекол с высоким

содержанием оксидов редкоземельных элементов. Однако увеличение концентрации нестеклообразующего оксида приводит к повышению кристаллизационной способности стекла и увеличивает связанные с этим технологические сложности получения воспроизводимых результатов [3].

На основании вышеописанных данных для нахождения составов стекол с требуемыми технологическими и эксплуатационными свойствами была выбрана четырехкомпонентная лантаналюмоборосиликатная система. Исследование производилось в широкой области составов алюмоборосиликатной системы с постоянным содержанием оксида лантана 27 мол. %. Последовательным замещением оксида алюминия на оксид бора при фиксированном содержании оксида кремния и оксида лантана, а также замещением оксида кремния на оксид бора при фиксированном содержании оксида алюминия и оксида лантана синтезированы опытные образцы стекол и подобраны оптимальные составы, характеризующиеся низкой кристаллизационной способностью. На рисунке 1 показана диаграмма составов исследуемых стекол.

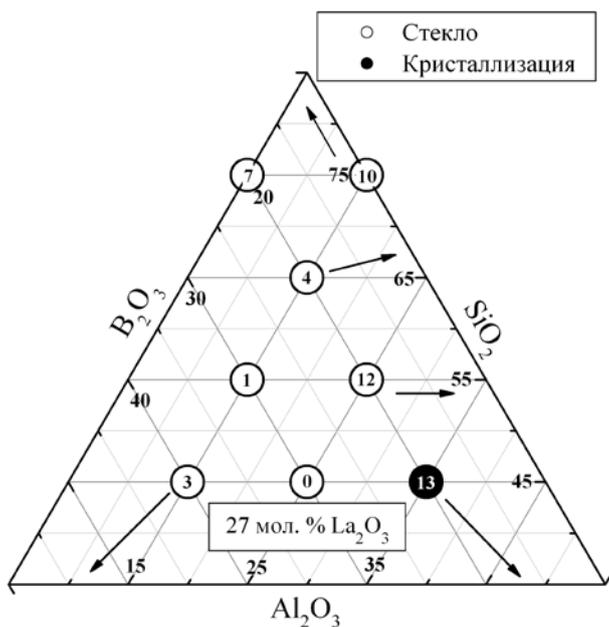


Рисунок 1. Диаграмма составов исследуемых стекол (стрелками указаны направления кристаллизующихся составов)

В качестве сырьевых материалов для приготовления шихты использовали реактивы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  категории не ниже ХЧ. Оксид лантана подвергали предварительной термообработке при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Компоненты шихты смешивались в пластиковом контейнере на валках в течение 30 мин до получения однородной смеси. Варка стекла проводилась в корундовых тиглях с расчетом шихты на 30 г стекломассы при температуре  $1450^\circ\text{C}$  в электрической печи

шахтного типа с  $\text{SiC}$  нагревателями. Длительность выдержки при максимальной температуре, соответствующей полной гомогенизации стекломассы, не превышала 2 ч. Выработка стекол осуществлялась литьем в форму на разогретую металлическую подложку. Отжиг стекол проводился в муфельной печи с выдержкой при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 4 ч и инерционным охлаждением [4].

Исследуемые образцы стекол не показали склонности к кристаллизации на этапе выработки и по результатам рентгенофазового анализа оказались полностью рентгеноаморфными (рисунок 2).

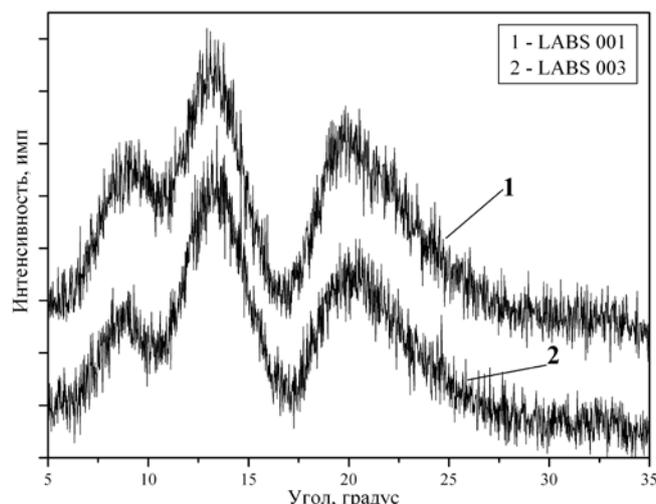


Рисунок 2. Рентгенограммы исследуемых стекол

Изучение кристаллизационной устойчивости проводили методом политермического анализа – термообработкой исследуемого образца стекла в градиенте температур. Рост кристаллической фазы не наблюдается вплоть до температуры  $900^\circ\text{C}$ . Из этого можно сделать вывод, что исследуемое стекло обладает низкой склонностью к кристаллизации.

Определение плотности изучаемых стекол проводилось по методике гидростатического взвешивания, которая предполагает взвешивание образцов сначала в воздушной среде, а затем в жидкости с известной плотностью (дистиллированная вода). Расчет показателя преломления выполнялся по расчетному методу предложенному Аппеном [5]. В таблице 1 представлены составы (в мол. %) некоторых из исследуемых стекол, а также значение таких параметров как плотность, показатель преломления, температура стеклования  $T_g$ , температура начала деформации  $T_{н.д.}$ , определенные с помощью дилатометрического метода анализа.

Таблица 1. Составы и основные параметры некоторых исследуемых стекол

№ образца	Содержание мол. %				Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления n <sub>D</sub> (по Аппену)	T <sub>г</sub> , °C	T <sub>н.д.</sub> , °C
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
LABS 000	32,85	18,25	21,9	27	4,31	1,7702	733	777
LABS 001	40,15	10,95	21,9	27	4,08	1,7657	742	791
LABS 003	32,85	10,95	29,2	27	3,99	1,7658	720	765
LABS 004	47,45	10,95	14,6	27	4,17	1,7756	771	815
LABS 007	54,75	3,65	14,6	27	3,96	1,7611	777	824

Таким образом, полученные составы стекол в четырехкомпонентной системе характеризуются повышенным показателем преломления (1,76 – 1,77) и значением плотности от 3,96 до 4,31 г/см<sup>3</sup>. Помимо прочего, стекла обладают оптимальными для производства оптического стекла технологическими свойствами, поэтому использование алюмоборосиликатной системы с высоким содержанием La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (27 мол. %) дает возможность для разработки новых составов стекол, имеющих повышенные оптические характеристики.

Модифицирование установленной области составов другими компонентами, такими как BaO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и др., эффективно не только для повышения оптических характеристик, но и для улучшения технологических параметров стекла. Результаты данного исследования могут быть использованы в полной мере для создания оптических стекол специального назначения и в частности магнитооптических стекол при эквимолярном замещении оксида лантана оксидами лантаноидов

с большой парамагнитной восприимчивостью: оксиды тербия, диспрозия, празеодима.

#### Список литературы

1. Царевский Е.Н. Свойства и разработка новых оптических стекол.: под ред. Е. Н. Царевского. – Л.: Машиностроение. – 1977. – 216 с.
2. Демкина Л.И. и др. Новые оптические стекла // Труды ГОИ. – 1972. – т.39, вып.170, С. 10-44.
3. Зарубина, Т.В., Г.Т. Петровский Отечественные магнитооптические стекла // Оптический журнал. – 1992. – №11, С. 48-52.
4. Алексеев Р.О., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Лантаналюмоборосиликатные стекла с высоким показателем преломления для светоотражающих микрошариков // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – т.30, №7, С. 11-13.
5. Аппен А.А. Химия стекла. – 2- изд. – Л.: Химия, 1974 – 352 с.

УДК 691.5

Торшин А.О., Боровикова С.О., Потапова Е.Н.

## ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК

**Торшин Антон Олегович**, студент 1 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: [antoni-94@mail.ru](mailto:antoni-94@mail.ru);

**Боровикова Светлана Олеговна**, студентка 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

**Потапова Екатерина Николаевна**, д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Формирование свойств цементного камня начинается с приготовления, укладки и затвердевания растворной смеси, что определяет будущее качество изделия. Наиболее важным свойством смеси является ее удобоукладываемость или формуемость. Реологические свойства растворов могут быть изменены путем введения специальных добавок. В результате выполненных исследований показано, что добавки по-разному влияют на удобоукладываемость смесей и их прочностные характеристики.*

**Ключевые слова:** цементное вяжущее, реология, добавки.

## MODIFICATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT MORTAR WITH ADDITIVES

Torshin A.O., Borovikova S.O., Potapova E.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Formation of properties of cement begins with the preparation, placement and curing of the mortar, which determines the quality of future product. The most important property is formability. The rheological properties can be modified by using additives. As a result of the research the effect of these additives on formability and strength characteristics of the cement binder was studied.*

**Keywords:** cement binder, rheology, additives.

Цемент – это сегодня самый применяемый строительный материал. К нему предъявляются требования, выполнить которые зачастую невозможно без использования так называемых модифицирующих добавок, позволяющих придать смеси свойства, обеспечивающие требования как проектировщиков, так исполнителей работ.

Наилучшим вариантом являются бетонные смеси и растворы, которые имеют высокую подвижность, замедленное схватывание и быстрый набор прочности, длительное время транспортировки с последующей легкой заливкой в формы, универсальность применения, получения конструкций, не требующих значительных затрат на гидроизоляционные работы.

Удобоукладываемость является наиболее важным свойством смеси, то есть способность смеси растекаться и принимать заданную форму, сохраняя при этом монолитность и однородность. Удобоукладываемость определяется подвижностью (текучестью) смеси в момент заполнения формы и пластичностью, т. е. способностью деформироваться без разрыва сплошности.

Количество воды затворения является основным фактором, определяющим удобоукладываемость растворной смеси. Количество воды в цементном

тесте определяют его реологические свойства: предельное напряжение сдвига и вязкость, а следовательно, и технические свойства растворной смеси - подвижность и жесткость.

Для описания поведения смеси в различных условиях используют ее реологические характеристики: предельное напряжение сдвига, вязкость и период релаксации. Для определения этих свойств применяют специальные вискозиметры. Особенностью является практически постоянное изменение свойств смеси от начала приготовления до затвердевания, что обуславливается сложными физико-химическими процессами. Вследствие наличия сил взаимодействия между дисперсными частицами твердой фазы и воды эта система приобретает связанность и может рассматриваться как единое физическое тело с определенными реологическими, физическими и механическими свойствами [1].

Реология цементных смесей, как и других структурированных материалов, связана с их структурой, изменяющейся в процессе твердения. В этой связи оценка реологических свойств смесей необходима в технологическом процессе производства строительных конструкций, особенно в процессе структурообразования. Разными

авторами приводятся много факторов, которые, по их мнению, влияют на реологию.

Одни авторы [2] предлагают классификацию факторов, влияющих на удобоукладываемость смеси, в соответствии с которой эти факторы делятся на внутренние и внешние. К внутренним относятся: текучесть цементного теста; минералогический состав. К внешним факторам относятся условия перемешивания, температура смеси и время выдержки от момента затворения (зависит от наличия ускоряющих или замедляющих добавок).

Однако другие авторы [3] считают, что химический и минералогический состав цемента почти не влияет на реологические свойства цементного теста; исключение составляет цемент с регулируемыми сроками схватывания, который при прочих равных условиях образует цементное тесто повышенной вязкости. Отмечается, что при увеличении В/Ц вязкость цементного теста падает; такое же влияние оказывает более грубый помол цемента и перемешивание цементного теста во время гидратации.

Реологические характеристики, которыми предлагается характеризовать цементную смесь: когезия (во многом определяется когезией цементного теста), вязкость (в частности, при приложении вибрационных воздействий) и внутреннее трение. Величина когезии в основном определяется количеством воды. Таким образом, реологическое поведение смесей определяется тремя фундаментальными параметрами: когезией, трением и вязкостью. Указанные величины зависят от сил, действующих в смеси. Это силы трения, капиллярные силы, силы коагуляционного структурообразования и коллоидного взаимодействия. Относительная значимость этих сил определяется размерами зерен и расстоянием между ними. Указанные силы изменяются во времени по мере того, как частицы цемента реагируют с водой. Для улучшения удобоукладываемости смеси необходимо уменьшать когезию, вязкость и трение в смеси. Однако чрезмерное уменьшение этих величин приводит к

водоотделению и сегрегации, что влечет за собой резкое ухудшение эксплуатационных свойств [4].

Как показал анализ литературных источников точной модели реологического поведения растворных смесей в настоящее время не существует, из-за большого количества влияющих факторов.

С развитием технологии сухих строительных смесей и бетонов все большее распространение получают различного рода добавки, которые улучшают свойства цементной смеси и повышают качество затвердевших цементов и строительных растворов.

В зависимости от функционального назначения и достигаемого эффекта различают добавки, регулирующие реологические свойства, схватывание растворных смесей и твердение цементного камня, пористость, придающие цементу специальные свойства, сокращающие расход цемента, добавки полифункционального действия.

Реологические свойства (пластическая вязкость, структурная прочность, предельное напряжение сдвига) могут быть изменены путем введения добавок.

В группе таких веществ выделяют пластифицирующие, стабилизирующие, водоудерживающие добавки, а так же различные модификаторы реологии.

Поэтому целью данной работы является изучение влияния добавок, изменяющих реологию цементного раствора, на его свойства.

Для исследования были выбраны добавки различных классов: гиперпластификатор Melflux 1641 (ГП), эфир целлюлозы FMC 21010 (ЭЦ) и модификатор реологии Obtibent 1056 (МР).

Изучены нормальная густота и сроки схватывания, удобоукладываемость, прочность при изгибе и сжатии, пористость цементного вяжущего в присутствии вышеупомянутых добавок при различном их содержании.

Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1. Свойства цементного вяжущего в присутствии модифицирующих добавок

Добавка к цементному вяжущему	Содержание, %	Свойства				
		Сроки схватывания, мин		Пористость, %	Коррозионная стойкость (3% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), К <sub>ст</sub>	Потеря прочности камня, %, после 20 циклов замораживания-оттаивания
		начало	конец			
-	-	60	170	8,3	0,89	19,2
ГП	0,1	50	235	8,2	0,90	9,4
	0,2	80	245	8,5	0,90	7,5
	0,3	80	260	7,9	0,91	6,1
ЭЦ	0,1	125	200	9,8	0,81	26,4
	0,3	135	250	10,7	0,79	28,1
	0,5	175	285	10,2	0,76	31,7
МР	0,1	105	230	8,9	0,89	18,9
	0,2	110	260	9,6	0,88	21,2
	0,3	120	270	10,1	0,88	22,4

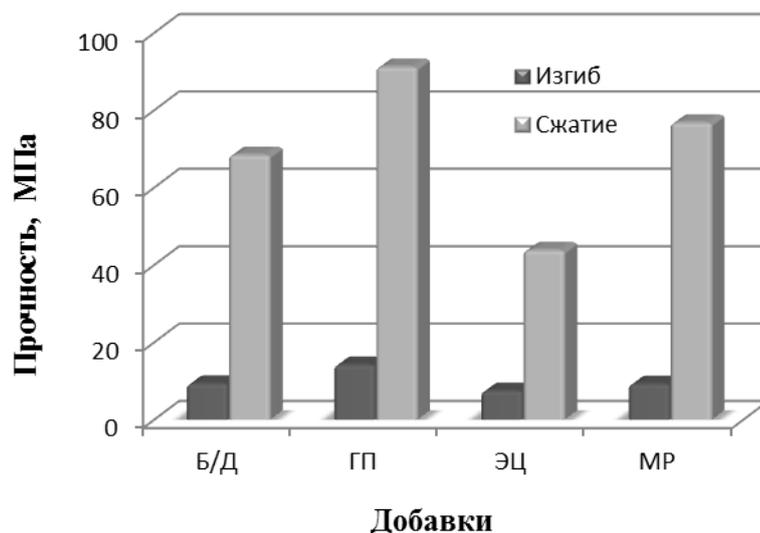


Рисунок 1. Влияние добавок на прочность цементного вяжущего

Результаты исследования показали, что введение 0,3 % гиперпластификатора Melflux 1641 приводит к увеличению прочности на изгиб после 28 суток твердения на 50 % в сравнении с бездобавочным составом цемента (с 9,34 до 14,18 МПа), и на 33 % увеличивается прочность при сжатии (с 68,44 до 91,2 МПа). Открытая пористость цементного камня снижается с 8,3 до 7,9 %, а коррозионная стойкость и морозостойкость повышаются.

Введение в состав модификатора реологии Obtibent 1056 не оказывает существенного влияния на свойства вяжущего. Значения прочности близки к показателям бездобавочного состава (9,86 МПа на изгиб и 78,42 МПа на сжатие). Пористость незначительно увеличивается с 8,3 до 10,1 %, так же на пару процентов понижаются показатели коррозионно- и морозостойкости.

Модификация эфирами целлюлозы FMC 21010 негативно сказывается на прочностных характеристиках цементного камня: прочность на изгиб падает до 7 МПа, а на сжатие до 28 МПа, но придание растворной смеси реологических свойств достигается и при наименьшем введении (0,1 %) функциональной добавки, что приводит к минимальным потерям прочности (прочность снижается с 9,34 до 7,45 на изгиб и с 68,44 до 43,82 МПа на сжатие). Пористость составов увеличивается с 8,3 до 9,8 %, а потери коррозионно- и морозостойкости составляют 9 и 37,5 % соответственно.

Таким образом, установлено, что добавки, предназначенные для изменения реологических

свойств растворной смеси, по-разному влияют на прочие свойства цементного вяжущего. Гиперпластификатор Melflux 1641 увеличивает пластичность теста и снижает усадку, так же повышает прочностные характеристики и коррозионно- и морозостойкость. Модификатор реологии Obtibent 1056 повышает стойкость к образованию наплывов, создает такие свойства, как гладкость, демонстрирует заметный тиксотропный эффект загущения и не оказывает негативного воздействия на прочностные показатели вяжущего. Эфир целлюлозы FMC 21010 хоть и отрицательно сказывается на прочности и стойкости цементного камня, но обеспечивает загущение раствора и улучшает его адгезионные свойства.

#### Список литературы

1. Баженов Ю.М. Технология бетона: учеб. Пособие для вузов. – 2-е.изд. – Изд-во АСВ, 2002. – С. 78-87.
2. Collepardi M. The Influence of Admixtures on Concrete Rheological Properties. Влияние добавок на реологические свойства бетона //Cemento. – 1982. – №4. – С.217-242.
3. Odler I., Becker T., Weiss B. Rheological Properties of Cement Pastes. Реологические свойства цементного теста. //Cemento. – 1978. – №3. – С.303-310.
4. Massazza F., Costa U. Rheological Problems Related to the use of Cement. Реологические проблемы цементов. //Cemento. – 1982. – №4. – С.186-211.

УДК 004.428.4:504.3.054

Волосова А.С., Сверчков А.М.

## ПРОГРАММНОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ СБОРА И АНАЛИЗА ДАННЫХ ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ АТМОСФЕРЫ ГОРОДА МОСКВЫ

**Волосова Анастасия Сергеевна**, студентка 4 курса факультета информационных технологий и управления; **Сверчков Андрей Михайлович**, ассистент кафедры компьютерно-интегрированных систем химической технологии, e-mail: andrey\_sverchkov@mail.ru; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Разработка программного приложения, предназначенного для сбора и анализа данных об экологическом состоянии атмосферы города Москвы актуальна в настоящее время. Действуют нормативы загрязнения атмосферного воздуха, а также существуют различные станции контроля загрязнений, оснащенные технологическим оборудованием, позволяющим в определенные, равные промежутки времени с достаточной точностью измерять концентрации загрязняющих веществ в атмосфере. Все это вызывает необходимость разрабатывать специализированные программные приложения и позволяет закладывать в их основу работу с большими, постоянно обновляющимися потоками достоверной информации.*

**Ключевые слова:** программное приложение, сбор данных, анализ данных, экологическое состояние атмосферы, город Москва.

## SOFTWARE APPLICATION FOR COLLECTION AND ANALYSIS OF DATA ABOUT THE ECOLOGICAL STATE OF THE ATMOSPHERE OF MOSCOW

Volosova A.S., Sverchkov A.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The development of a software application designed for the collection and analysis of data about the ecological state of the atmosphere of Moscow is actual at present. There are standards for air pollution, and there are various pollution control stations equipped with technological equipment that allows measuring the concentrations of pollutants in the atmosphere at certain equal intervals with sufficient accuracy. All this causes the need to develop specialized software applications and allows them to be based on work with large, constantly updated streams of authentic information.*

**Keywords:** software application, data collection, data analysis, ecological state of the atmosphere, Moscow.

В настоящее время – время активного машиностроения, нефтехимической промышленности, цветной и черной металлургии, а также тепловой и атомной энергетики, и масштабного использования автотранспорта, по всему миру, в частности в России и ее столице возникает актуальная проблема качества атмосферного воздуха.

В промышленных центрах и многих регионах территориальными центрами государственного санитарно-эпидемиологического надзора (ЦГСЭН) совместно с природоохранными службами, региональными центрами по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды приняты меры по снижению уровня загрязнения атмосферного воздуха. Благодаря этому на промышленных предприятиях проводится наблюдение за организацией и проведением контроля качества атмосферного воздуха населенных пунктов, расположенных близко к зонам выбросов [1].

Чтобы принимать меры по контролю и улучшению экологических условий используются системы мониторинга, которые позволяют решить

следующие задачи, связанные с управлением качеством воздушного бассейна:

- контроль за соблюдением государственных и международных стандартов качества атмосферы воздуха;
- быстрое получение объективной информации о состоянии атмосферы воздуха;
- принятие решений по реализации мероприятий по снижению уровня загрязнения атмосферы воздуха на основании полученных данных;
- моделирование возможных экологических ситуаций и предсказание уровней загрязнения;
- планирование градостроительства и транспортных систем;
- своевременное обеспечение информацией государственных органов власти, природоохранных организаций и населения о качестве атмосферы воздуха и начале работы систем предупреждения о резком повышении уровня загрязнения.

Московская система мониторинга атмосферного воздуха начала создаваться в 1996 г. по решению Правительства Москвы. На данный момент система

является надежным средством решения практических природоохранных задач Москвы и важным элементом системы обеспечения экологической безопасности. Во многом это связано с тем, что система непрерывно видоизменяется и совершенствуется, оперативно реагируя на изменения в градостроительной, промышленной, транспортной сферах. Ежегодно производится корректировка сети автоматических систем контроля загрязнения атмосферы, расширяется перечень контролируемых загрязняющих веществ и метеорологических параметров, влияющих на загрязнение воздуха [2]. Сами же системы мониторинга атмосферы воздуха представляют собой комплексы технических средств, состоящих из автоматических станций контроля загрязнения атмосферы (АСКЗА) воздуха и центра сбора и обработки информации. АСКЗА обеспечивают непрерывное измерение и регистрацию качества воздуха, обработку и передачу полученных данных в центр сбора и обработки информации. Они могут быть стационарными и мобильными. Стационарные устанавливаются в жилых районах и зонах санитарной защиты промышленных предприятий. Мобильные (передвижные) станции производят измерения качества атмосферы воздуха по заданным маршрутам [1]. На территории г. Москвы (2017 г.) расположена 51 стационарная автоматическая станция контроля загрязнения атмосферы.

Одним из направлений повышения качества контроля экологического состояния атмосферы воздуха и упрощения работы с большими объемами информации, получаемыми в процессе мониторинга атмосферного воздуха, является разработка специализированного программного обеспечения для автоматизации деятельности станций контроля загрязнения атмосферы, а также для прикладного использования при прогнозировании загрязнения атмосферного воздуха. В своем большинстве программные продукты помогают повысить эффективность работы автоматических станций контроля загрязнения атмосферы, автоматизировать сбор данных от аналитических приборов, выполнять компьютерный аудит выполнения лабораторных анализов, осуществлять оперативный внутренний контроль станций [3]. Они не находятся в общем доступе и нацелены на работу с АСКЗА.

К уже существующим и обновляющимся данным о состоянии атмосферы от станций контроля простой пользователь может получить доступ только через интернет-ресурсы, в которых информация зачастую представлена в сжатом виде. С таким представлением информации не удобно работать, а прогнозирование загрязнения атмосферного воздуха по сжатым данным в лучшем случае ограничено до долгосрочного или перспективного. Поэтому для получения, по возможности, наиболее полной и достоверной информации о состоянии атмосферы города Москвы, отображаемой в удобном для восприятия и использования виде, а также для осуществления как долгосрочного и перспективного, так и

оперативного и краткосрочного прогнозирования загрязнения воздушного бассейна на основе этой информации, разработано программное приложение сбора и анализа данных об экологическом состоянии атмосферы города Москвы.

Данное приложение разработано в интегрированной среде разработки приложений Delphi. В качестве места для хранения собираемой информации создана база данных (БД) MS Access 2002-2003. Данные из этой базы отображаются в программе в виде таблицы, а также в виде графических зависимостей концентраций или доли ПДК<sub>М.Р.</sub> загрязняющего вещества от времени. На одном графике можно отобразить зависимости по всем загрязняющим веществам, которые фиксируются выбранной АСКЗА, а также можно выбрать интересующие пользователя зависимости. Программа содержит в себе наглядный список станций контроля и предусматривает их сортировку по автономным округам города. Сами же данные от какой-либо станции контроля, отображаемые в виде таблицы, могут быть выведены либо полностью, либо за указанный период времени.

Сбор данных заключается в получении информации с сайта ГПБУ «Мосэкомониторинг» [2], где представлена информация за последние 48 часов о концентрациях и долях ПДК<sub>М.Р.</sub> двадцати одного загрязняющего вещества в воздухе города Москвы, зафиксированных АСКЗА с интервалом времени в 1 час.

Программа обладает следующими функциями:

- сбор данных с сайта ГПБУ «Мосэкомониторинг»;
- обработка собранной информации;
- сохранение обработанной информации в базу данных;
- представление данных, содержащихся в БД, в табличном и графическом виде;
- экспорт данных в MS Excel;
- работа в автоматическом режиме;
- возможность выбора отображаемых графических зависимостей;
- анализ выбранных данных с целью выявления: превышения ПДК по загрязняющему(-им) веществу(-ам), количества таких превышений и их периодичность; самой большой концентрации по веществам и т.д.

Сбор данных может осуществляться как в ручном режиме, когда пользователь в модуле сбора данных производит выбор: для какой АСКЗА провести сбор – либо для конкретной, либо для всех имеющихся, так и в автоматическом режиме, когда программа с указанной заранее периодичностью производит сбор информации для всех имеющихся АСКЗА.

Представленные функции выполняются тремя специальными модулями программы: модуль сбора данных, модуль анализа данных, модуль отображения информации. Основной интерфейс программного приложения представляется модулем отображения информации (рис. 1). Именно в нем отображается вся собранная, обработанная и

записанная в БД информация после того, как завершается работа модуля сбора данных. В программе предусмотрен специальный модуль, применяемый для анализа собранной и структурированной в хронологическом порядке информации о концентрациях загрязняющих веществ. В нем реализован широкий спектр соответствующих функций и выполняются команды по анализу информации, результатами которых являются табличные и графические данные с

возможностью их экспорта в виде отчетов в документ MS Excel.

База данных представляет собой структурированное хранилище собранной информации о состоянии атмосферы г. Москвы. В своей структуре она содержит 51 таблицу, хранящую в себе данные от соответствующей АСКЗА и таблицу с данными о загрязняющих веществах.

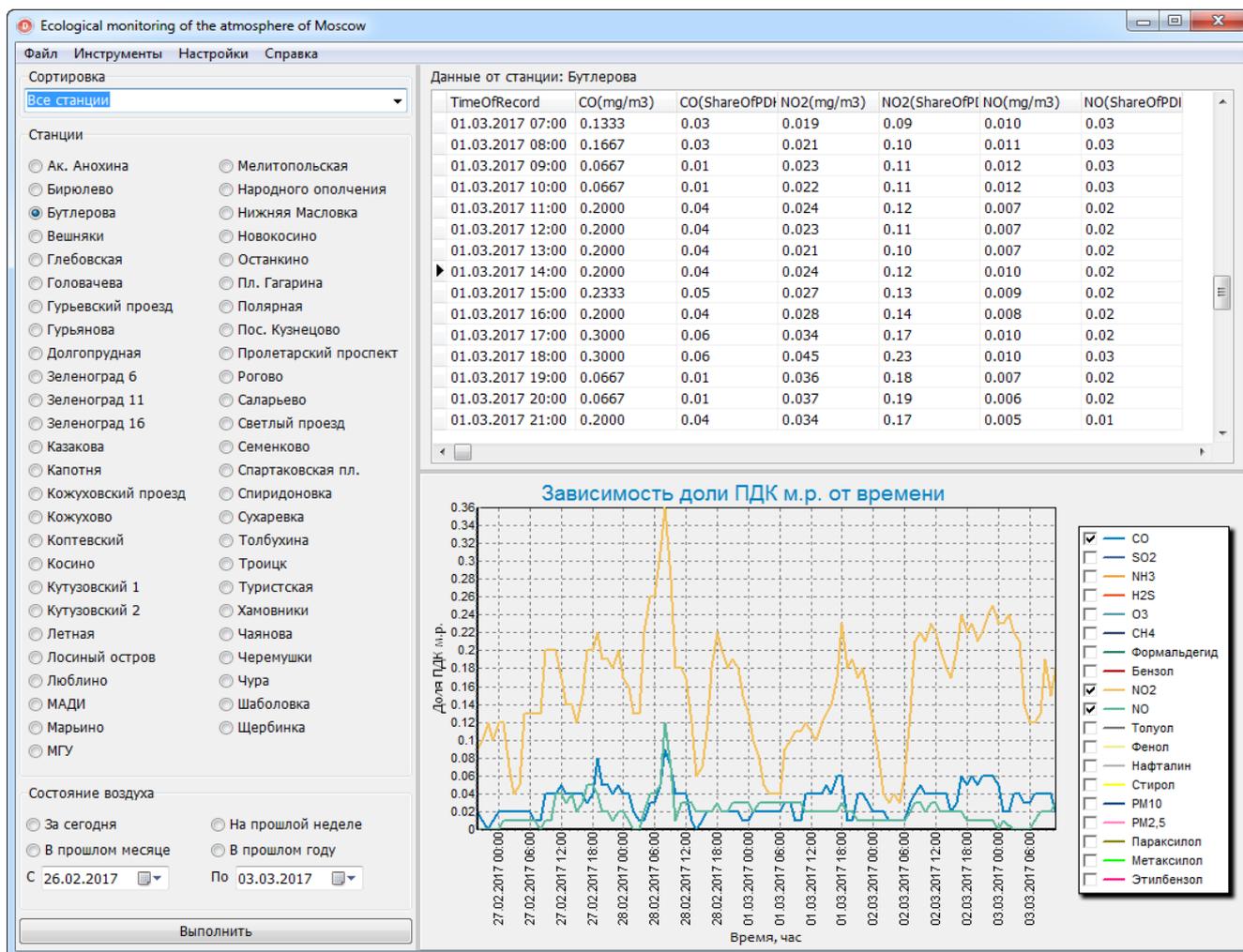


Рис. 1. Интерфейс модуля отображения информации с данными от АСКЗА Бутлерова

Описанное программное приложение может быть использовано как информационная база, позволяющая быстро отыскать достаточно полную информацию по конкретной станции контроля и для конкретного загрязняющего вещества за промежуток времени от 1 часа до нескольких лет. С помощью данной информации можно выявлять превышения концентраций, частоты превышений и их закономерности. Также данная информация может использоваться для расчетов по прогнозированию загрязнения атмосферного воздуха в г. Москве. Поэтому применять данное программное приложение можно в учебном процессе для задач прогнозирования. Так как приложение несет в себе информацию об уровне загрязнения атмосферы, то оно также может быть полезно и для населения города Москвы.

### Список литературы

1. Соколов, В. Автоматические станции контроля загрязнения атмосферного воздуха. Газоанализаторы и пылемеры / В. Соколов // Оборудование Технический Альманах. - 2007. - №1 (3). - С. 75-78.
2. Система мониторинга атмосферного воздуха в Москве [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mosecom.ru/air/> (дата обращения: 23.03.2017).
3. Программное обеспечение [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ligaoao.ru/programmnoe-obespechenie> (дата обращения: 23.03.2017).

УДК 661.715:66.097.3:665.644

Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Абрамова К.Ф.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА ВЕА

**Писаренко Елена Витальевна**, д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: evpisarenko@mail.ru

**Пономарев Андрей Борисович** к.х.н., старший научный сотрудник ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва.

**Абрамова Ксения Федоровна** магистрант факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Изучена кинетика реакции гидроизомеризации н-гексана на катализаторе Pt/BEA в проточном реакторе в интервале температур 450-580 К, давлений 0.1-1.0 МПа, массовых скоростей потока н-гексана 0.5-3.0 ч<sup>-1</sup>, мольных соотношений водород:н-гексан 2.7-14.6. Построена кинетическая модель шестимаршрутной реакции гидроизомеризации н-гексана в 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,3-диметилбутан и 2,2-диметилбутан. По результатам поставленных 30 экспериментов методом максимального правдоподобия оценены константы кинетической модели. Доказана адекватность кинетической модели экспериментальным данным по критерию Барлетта. Построена модель каталитического реактора и рассчитаны высокоинтенсивные режимы его эксплуатации, обеспечивающие получение бензина-изомеризата с октановыми числами превышающими 90 по исследовательскому методу.*

**Ключевые слова:** моделирование, гидроизомеризация н-гексана, цеолиты, кинетическая модель, модель реактора, адекватность

## MODELING OF N-HEXANE HYDROISOMERIZATION PROCESS OVER BEA ZEOLITE CATALYSTS

Pisarenko Elena Vitalyevna, Ponomarev Andrey Borisovich, Abramova Ksenia Fedorovna,

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The kinetics of n-hexane hydroisomerization reaction over Pt/BEA catalysts in a plug-flow reactor in the range of temperatures of 450-580 K, pressures of 0.1-1.0 MPa, volumetric flow rates of raw stream of 0.5-3.0 h<sup>-1</sup> molar ratios H<sub>2</sub>:n-hexane 2.7-14.6 was studied. The kinetic model of six-route reaction of n-hexane hydroisomerization to 2-methylpentane, 3-methylpentane, 2,2-dimethylbutane, 2,3 dimethylbutane has been constructed. Kinetic constants were estimated based on 30 experiments by maximum likelihood method. The adequacy of kinetic model to experimental data was proved by Bartlett criterion. The model of catalytic reactor was suggested and high intensive regimes of the catalytic reactor operation providing isomerizate gasoline with research octane numbers over 90 (RON) were determined.*

**Key words:** modeling, n-hexane hydroisomerization, zeolites, catalysis, kinetic model, reactor model, adequacy.

Каталитическая изомеризация пентан-гексановых фракций газового конденсата является основой производства получения бензина-изомеризата [1-2]. Поэтому при проведении кинетических исследований решались две практические задачи. Первая задача состояла в выяснении стадийного многомаршрутного механизма конверсии н-гексана в изомерные алканы, учитывающего возможное протекание побочных реакций крекинга и в построении прецизионной кинетической модели, отражающей результаты эксперимента в широком интервале температур,

давлений, массовых скоростей потока сырья, соотношений н-гексана к водороду. Вторая задача заключалась в установлении высокоинтенсивных режимов работы реакторного оборудования, обеспечивающего высокую конверсию н-гексана в смесь 2,3-диметилбутана (ИОЧ 103.5) и 2,2-диметилбутана (ИОЧ 92.0), которые обладают высокими октановыми числами.

В проточном реакторе, загруженном новым катализатором Pt/BEA (2,36 г), поставлено 30 кинетических экспериментов. Варьировали массовой скоростью сырьевого потока,

температурой и давлением в реакторе, составом сырья (мольным соотношением водород : н-гексан). Интервал изменения температур 450-580 К, давлений 0.1-1.0 МПа, массовых скоростей потока н-гексана 0.5-3.0 ч<sup>-1</sup>, мольных соотношений водород:н-гексан 2.7-14.6. Длительность реализации каждого опыта составляла 6-10 часов. Анализировали газохроматографически в каждом опыте на входе и выходе из реактора концентрации н-гексана, 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, легких алканов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

На основе литературных данных и предварительно поставленных стартовых экспериментов постулировали, что реакция гидроизомеризации н-гексана осуществляется на бифункциональных катализаторах на двух типах активных центров: на металлических (Pt) и на кислотных брэнстедовских и/или льюисовских центрах цеолитного катализатора типа ВЕА. Предложен стадийный шестимаршрутный механизм реакции гидроизомеризации н-гексана, который включает 19 стадий и 22 вещества, из которых семь веществ являются небоденштейновскими веществами, к которым относятся н-гексан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,3-диметилбутан, 2,2-диметилбутан, пропан, водород. Стехиометрические маршруты выбраны таким образом, что они соответствуют реально протекающим в данной реагирующей системе химическим реакциям. Следовательно, скорости по маршрутам могли изучаться отдельно и независимо друг от друга, что существенно упростило постановку кинетического эксперимента.

Построена соответствующая данному механизму кинетическая модель реакции гидроизомеризации н-гексана в изомерные алканы. При использовании метода

максимального правдоподобия оценены параметры кинетической модели.

Проведена серия дополнительных последовательно планируемых прецизионных экспериментов, по результатам которых вычислены точность оценок констант и точность оценок откликов модели (иначе прогнозирующая способность модели). Доказана по критерию Бартлетта адекватность модели имеющимся экспериментальным данным.

Построена по результатам динамического эксперимента модель каталитического реактора. Определены макрокинетические параметры модели реактора. Рассчитаны высокоинтенсивные режимы работы реактора, обеспечивающие получение бензина-изомеризата с октановыми числами свыше 90 по исследовательскому методу. По разработанной модели рассчитаны области протекания каталитической реакции гидроизомеризации н-алканов, в которых суммарные концентрации 2,2-диметилбутана и 2,3-диметилбутана находятся в интервале от 20 до 25.5 % масс., что подтверждено результатами эксперимента.

#### Список литературы

1. Toch, K. A Systematic Methodology for the Modeling of Intrinsic Chemical Reaction Kinetics: - Hexane Hydroisomerization on a Bifunctional Zeolite / K. Toch, J.W.Thybaut, G.B. Marin // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol. 269. - P. 203–214.
2. Van de Runstraat, A. Microkinetics Modeling of the Hydroisomerization of n-Hexane / A. van de Runstraat, J. van Grondelle, R.A. van Santen // Ind. Eng. Chem. Res. –1997. –Vol. 36.–P. 3116-3125.

УДК 547.26:66.097.3

Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Абрамова К.Ф.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА В МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН

**Писаренко Елена Витальевна**, д.т.н., профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: evpisarenko@mail.ru

**Пономарев Андрей Борисович** к.х.н., старший научный сотрудник ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва.

**Абрамова Ксения Федоровна** студент 2 курса магистратуры РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Изучена кинетика реакции изомеризации циклогексана в метилциклопентан на Pd/MOR катализаторе. Экспериментально показано, что каталитическая изомеризация циклоалкановых углеводородов на цеолитах типа MOR позволяет значительно увеличить октановые числа бензиновой фракции газоконденсата. При проведении экспериментов в проточном реакторе варьировали в широком диапазоне объемной скоростью потока сырья, составом сырья, температурой и давлением в реакторе. Построена кинетическая модель реакции изомеризации циклогексана в метилциклопентан и методом максимального правдоподобия определены численные значения кинетических констант модели. Показана адекватность разработанной модели экспериментальным данным.*

**Ключевые слова:** математическое моделирование, кинетика, цеолиты, изомеризация, циклогексан, катализ

## KINETIC STUDIES OF CYCLOHEXANE ISOMERIZATION REACTION TO METHYLCYCLOPENTANE

Pisarenko Elena Vitalyevna, Ponomaryev Andery Borisovich, Abramova Kseniya Fedorovna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*Kinetic studies of cyclohexane isomerization reaction to methylcyclopentane over Pd/MOR catalyst has been carried out. It was experimentally shown that the catalytic isomerization of cycloalkane hydrocarbons over MOR zeolites allowed to increase octane numbers of petrol fraction of gas condensate considerably. While carrying out experiments in a plug flow reactor varied in a wide range the volumetric feed flow rates, feed composition, temperature and pressure in the reactor. The kinetic model of cyclohexane isomerization reaction to methylcyclopentane has been constructed. Numerical values of kinetic constants were determined by maximum likelihood method. The adequacy of kinetic model developed to experimental data was proved.*

**Key words:** mathematical modeling, kinetics, zeolites, isomerization, cyclohexane, catalysis

В настоящее время все возрастающую роль приобретает математическое моделирование гетерогенно-каталитических процессов, основанное на использовании высокоточных кинетических моделей каталитических реакций. Поэтому целью данного исследования является установление детального механизма реакции изомеризации циклогексана в метилциклопентан и с использованием методов Боденштейна и Хориути построение прецизионной кинетической модели реакции изомеризации с последующей оценкой констант модели и проверкой ее адекватности экспериментальным данным.

Кинетические эксперименты проводились в проточном реакторе с различным объемом загружаемого Pd/MOR катализатора от 20 до 60 мл. Температура проведения реакции изменялась в пределах от 540 до 580 К, давление от 15 до 50 атм,

мольное соотношение водород/углеводороды от 1.0 до 5.0, объемная скорость потока сырья от 8 до 50 л/ч. На выходе из реактора методом газовой хроматографии анализировалось содержание циклогексана (ЦГ), метилциклопентана (МЦП), водорода в продуктовом потоке.

Предложен 11-стадийный механизм реакции, включающий 3 небоденштейновских вещества: циклогексан, водород и метилциклопентан. В качестве ключевого вещества выбран циклогексан. Следовательно, система дифференциальных уравнений кинетической модели 3 порядка может быть представлена в виде одного дифференциального уравнения для циклогексана и двух алгебраических уравнений химических инвариантов для метилциклопентана и водорода.

$$\frac{dP_{ЦГ}}{dt} = - \frac{k_1 k_2 \left( \frac{P_{ЦГ} - P_{МЦП}}{K_p} \right) / P_{H_2}}{1 + (k_2 - k_3) \frac{P_{ЦГ}}{P_{H_2}} + \frac{k_2}{P_{H_2}} (P_{ЦГ} + P_{МЦП})}, \quad (1)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0 \quad P_{ЦГ}(0) = P_{ЦГ}^0 \quad P_{МЦП}(0) = P_{МЦП}^0 \\ P_{H_2}(0) = P_{H_2}^0, \quad (2)$$

где  $P_{ЦГ}$ ,  $P_{МЦП}$ ,  $P_{H_2}$  – парциальные давления циклогексана, метилциклопентана, водорода;

$K_p$  – константа равновесия реакции изомеризации циклогексана, безразмерная;

$k_1$  – атм/мин,  $k_2$ ,  $k_3$  – безразмерные комплексы кинетических констант.

$$P_{МЦП} = (P_{ЦГ}^0 + P_{МЦП}^0) - P_{ЦГ}, \quad (3) \\ P_{H_2} = P_{H_2}^0, \quad (4)$$

Процедура построения высокоточной кинетической модели осуществляется следующим образом. В области проведения опытов  $G$  задается стартовый план эксперимента и вероятностная мера  $\xi(\bar{x})$ , определяющая число поставленных опытов и условия их проведения.

Тогда информационная матрица плана  $\bar{\xi}(\bar{x})$  для  $j$ -ой модели имеет вид:

$$M_j(\xi) = \int_G \omega(\bar{x}) \bar{\varphi}_j(\bar{x}, \bar{k}) \bar{\varphi}_j^T(\bar{x}, \bar{k}) d(\xi(\bar{x})), \quad (5)$$

где  $\bar{k}$  – вектор кинетических констант;

$\bar{x}$  – вектор управляющих переменных;

$\omega(\bar{x})$  – весовая функция плана  $\bar{\xi}(\bar{x})$ , определяющая точность проведения эксперимента в каждой точке  $G$ ;

$\bar{\varphi}_j(\bar{x}, \bar{k})$  – вектор частных производных отклика  $\eta_j$  модели по кинетическим константам.

При этом дисперсия отклика  $\sigma_{\eta_j(\bar{x}, \bar{k})}^2$  вычисляется по уравнению:

$$\sigma_{\eta_j(\bar{x}, \bar{k})}^2 = \bar{\varphi}_j^T(\bar{x}, \bar{k}) \left( M_j(\xi(\bar{x})) \right)^{-1} \bar{\varphi}_j(\bar{x}, \bar{k}), \quad (6)$$

где матрица  $D_j(\xi(\bar{x})) = \left( M_j(\xi(\bar{x})) \right)^{-1}$  – дисперсионно-ковариационная матрица оценок констант  $\bar{k}$   $j$ -ой кинетической модели.

Численные значения констант модели оцениваются по экспериментальным данным методом максимального правдоподобия. Для определения точности полученных оценок констант и оценки точности прогноза по модели рассчитываются дисперсионно-ковариационная матрица оценок констант модели, а также дисперсия отклика модели. Показано, что дисперсия наблюдений, оцененная по модели не превышает дисперсии наблюдений, определенной экспериментально.

УДК 006

Квасова А.М., Невмятуллина Х.А.

## РАЗРАБОТКА СТАНДАРТА ОРГАНИЗАЦИИ «НОРМАТИВНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ» В СООТВЕТСТВИИ С ИСО 9001-2015

А. М. Квасова, студентка IV курса факультета инженерной химии, e-mail: nastena.kvasova.95@mail.ru  
Х. А. Невмятуллина, к. т. н., доцент кафедры Стандартизации и инженерно-компьютерной графики  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*Показана актуальность документирования информации согласно ИСО 9001 - 2015. Представлены порядок разработки и структура стандарта организации. Описаны основные разделы стандарта организации.*

**Ключевые слова:** документированная информация; система менеджмента качества; стандарт организации.

## DEVELOPMENT OF THE STANDARD OF THE ORGANIZATION «NORMATIVE TECHNICAL DOCUMENTS» IN ACCORDANCE WITH ISO 9001-2015

Kvasova A.M, Nevmyatullina K.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The urgency of documenting information according to ISO 9001 - 2015 is shown. The order of development and structure of the organization standard are presented. The main sections of the organization's standard are described.*

**Key words:** documented information; quality management system; organization standard.

В настоящее время практически на каждом химическом предприятии внедрена система менеджмента качества.

Применение системы менеджмента качества является стратегическим решением для организации, которое может помочь улучшить результаты ее деятельности и обеспечить прочную основу для инициатив, ориентированных на устойчивое развитие. Однако, чтобы система функционировала исправно, необходим регулярный обмен информацией между структурными подразделениями предприятия. Стандарт ГОСТ Р ИСО 9000-2015 предлагает такое понятие, как «документированная информация».

Документированная информация (documented information) – информация, которая должна управляться и поддерживаться организацией, и носитель, который ее содержит.

Документированная информация может быть любого формата и на любом носителе и может быть получена из любого источника.

При создании и актуализации документированной информации организация должна соответствующим образом обеспечить:

- идентификацию и описание (например, название, дата, автор, ссылочный номер);
- формат (например, язык, версия программного обеспечения, графические средства) и носитель (например, бумажный или электронный);
- анализ и одобрение с точки зрения пригодности и адекватности.

Для управления документированной информацией организация должна предусматривать следующие действия в той степени, насколько это применимо:

- распределение, обеспечение ее доступности и поиска, а также использование;
- хранение и защиту, включая сохранение разборчивости;

- управление изменениями (например, управление версиями);

- соблюдение сроков хранения и порядка уничтожения.

Для обеспечения надлежащего качества продукции предприятие помимо межгосударственных и национальных стандартов Российской Федерации использует обязательные для применения стандарты организации, которые разрабатывает отдел сертификации и стандартизации (или работник, имеющее необходимое образование в данной сфере).

Стандарты организации разрабатываются в соответствии с требованиями ГОСТ Р 1.5 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения». Построение, изложение, оформление и содержание стандартов организаций выполняются с учетом ГОСТ Р 1.5 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные. Правила построения, изложения, оформления и обозначения» и ГОСТ 1.5 «Межгосударственная система стандартизации (МГСС). Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению».

При разработке и оформлении стандартов организации стоит учитывать специфические положения и требования самого предприятия и производства. Таким образом, встает необходимость в разработке стандарта организации:

- охватывающего все нормативные технические документы предприятия;

- регламентирующего процессы документированной информации (разработка, утверждение, изменение, обновление, пересмотр, отмена);

- устанавливающего требования к оформлению различных видов нормативных технических документов предприятия;

- предусматривающего наличие и ведение Фонда нормативных технических документов предприятия.

Цель работы – разработка стандарта организации «Нормативные технические документы» на химическом предприятии.

Исходя из задач, поставленных при разработке данного стандарта, целесообразно его разделить на шесть частей:

1 часть – Общие положения. Требования к разработке, утверждению, изменению, пересмотру, и отмене

2 часть – Оформление и маркировка стандартов организации

3 часть – Оформление и маркировка технологических документов

4 часть – Оформление и маркировка технических документов

5 часть – Нормоконтроль нормативных технических документов

6 часть – Фонды нормативных технических документов

Первая часть стандарта содержит основные положения при разработке документированной информации, положения стандартов системы менеджмента качества, определяет виды нормативных технических документов. Основные разделы частей стандарта организации указаны в таблицах 1-6.

**Таблица 1. Основные разделы первой части стандарта организации**

Номер раздела	Название раздела
Предисловие	-
Содержание	-
Введение	-
Раздел 1	Общие положения (область распространения)
Раздел 2	Нормативные ссылки
Раздел 3	Термины, определения, обозначения и сокращения (применительно к данной части стандарта)
Раздел 4	Виды нормативных технических документов
Раздел 5	Сведения о разработчике
Подраздел 5.1	Назначение разработчика
Подраздел 5.2	Обязанности разработчика
Подраздел 5.3	Права разработчика
Подраздел 5.4	Ответственность разработчика
Раздел 6	Разработка нормативных технических документов
Подраздел 6.1	Организация разработки нормативных технических документов - обоснование разработки - назначение ответственного - плановая разработка - внеплановая разработка
Подраздел 6.2	Стадии разработки нормативных технических документов
Подраздел 6.3	Сбор информации
Подраздел 6.4	Разработка первой редакции проекта
Подраздел 6.5	Внесение замечаний и предложений
Подраздел 6.6	Разработка окончательной редакции проекта
Подраздел 6.7	Согласование окончательной редакции проекта
Подраздел 6.8	Подготовка к утверждению
Подраздел 6.9	Порядок утверждения нормативных технических документов
Раздел 7	Порядок внесения изменений в нормативные технические документы
Раздел 8	Порядок пересмотра нормативных технических документов
Раздел 9	Порядок отмены нормативных технических документов

**Таблица 2. Основные разделы второй части стандарта организации**

Номер раздела	Название раздела
Предисловие	-
Содержание	-
Раздел 1	Общие положения (область распространения)
Раздел 2	Нормативные ссылки
Раздел 3	Термины, определения, обозначения и сокращения (применительно к данной части стандарта)
Раздел 4	Общие требования по оформлению
Раздел 5	Перечень основных разделов стандарта организации
Раздел 6	Оформление титульного листа стандарта организации
Раздел 7	Оформление разделов и подразделов стандарта организации
Раздел 8	Оформление таблиц, графического материала, приложений
Раздел 9	Оформление разделов, содержащих различные требования (классификация, испытания, безопасность труда)
Раздел 10	Маркировка стандартов организации

**Таблица 3. Основные разделы третьей части стандарта организации**

Номер раздела	Название раздела
Предисловие	-
Содержание	-
Раздел 1	Общие положения (область распространения)
Раздел 2	Нормативные ссылки
Раздел 3	Термины, определения, обозначения и сокращения (применительно к данной части стандарта)
Раздел 4	Общие требования по оформлению
Раздел 5	Перечень основных разделов различных разделов технологических документов
Раздел 6	Оформление первого листа различных технологических документов
Раздел 7	Оформление разделов и подразделов технологических документов
Раздел 8	Оформление таблиц, графического материала, приложений
Раздел 9	Оформление раздела требований безопасности труда
Раздел 10	Маркировка технологических документов

**Таблица 4. Основные разделы четвертой части стандарта организации**

Номер раздела	Название раздела
Предисловие	-
Содержание	-
Раздел 1	Общие положения (область распространения)
Раздел 2	Нормативные ссылки
Раздел 3	Термины, определения, обозначения и сокращения (применительно к данной части стандарта)
Раздел 4	Общие требования по оформлению
Раздел 5	Перечень основных разделов различных разделов технических документов
Раздел 6	Оформление первого листа различных технических документов
Раздел 7	Оформление разделов и подразделов технических документов
Раздел 8	Оформление таблиц, графического материала, приложений
Раздел 9	Оформление раздела требований безопасности труда
Раздел 10	Маркировка технических документов

**Таблица 5. Основные разделы пятой части стандарта организации**

Номер раздела	Название раздела
Предисловие	-
Содержание	-
Раздел 1	Общие положения (область распространения)
Раздел 2	Нормативные ссылки
Раздел 3	Термины, определения, обозначения и сокращения (применительно к данной части стандарта)
Раздел 4	Содержание работ по нормоконтролю
Раздел 5	Права, обязанности и ответственность нормоконтролера
Раздел 6	Порядок проведения нормоконтроля
Подраздел 6.1	Правила предоставления документов на нормоконтроль
Подраздел 6.2	Порядок проведения нормоконтроля
Подраздел 6.3	Оформление замечаний и предложений нормоконтролера

**Таблица 6 - Основные разделы шестой части стандарта организации**

Номер раздела	Название раздела
Предисловие	-
Содержание	-
Раздел 1	Общие положения (область распространения)
Раздел 2	Нормативные ссылки
Раздел 3	Термины, определения, обозначения и сокращения (применительно к данной части стандарта)
Раздел 4	Структура Фондов нормативных технических документов
Раздел 5	Комплектование Фондов нормативных технических документов
Раздел 6	Идентификация Фондов нормативных технических документов
Раздел 7	Каталогизация Фондов нормативных технических документов
Раздел 8	Реестр нормативных технических документов
Раздел 9	Обеспечение сохранности нормативных технических документов
Раздел 10	Выдача учетных копий
Раздел 11	Инвентаризация

Правильное оформление и учет всех необходимых норм и положений системы менеджмента качества, межгосударственных стандартов и национальных стандартов Российской Федерации, грамотное управление документированной информацией позволят предприятию повысить качество производства химической продукции или услуг, привлечь больше

потребителей и прочно закрепиться на данном сегменте рынка.

#### Список литературы

- ГОСТ Р ИСО 9000-2015 «Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь»
- ГОСТ Р ИСО 9001-2015 «Системы менеджмента качества. Требования»

УДК 519.688

Сальников Е.Д., Дударов С.П.

**ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ АЛГОРИТМА ЭВОЛЮЦИИ РАЗУМА ДЛЯ ЗАДАЧ МНОГОМЕРНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ****Сальников Егор Дмитриевич**, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;**Дударов Сергей Павлович**, к. т. н., доцент, декан факультета информационных технологий и управления, e-mail: dudarov@muctr.ru,Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9*Рассмотрен алгоритм модифицированного метода эволюции разума для решения задачи многомерной оптимизации в химической технологии. На примере тестовой функции Розенброка проведено исследование влияния настроек алгоритма (количества групп, числа особей в группе, радиуса группы) на объем вычислений и продолжительность поиска глобального оптимального решения.***Ключевые слова:** эволюционный алгоритм, метод эволюции разума, локальные состязания, диссимилиция.**RESEARCH AND MODIFICATION OF MIND EVOLUTIONARY COMPUTATION FOR MULTIDIMENSIONAL OPTIMIZATION PROBLEM**

Salnikov E. D., Dudarov S. P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Modified algorithm of mind evolutionary computation for multidimensional optimization problem in chemical technology was considered. By example of Rosenbrock function was carried out research of impact of algorithm's settings (amount of groups, amount of individuals in a group, radius of a group and etc.) on computation volume and search duration of the global optimal solution finding.***Key words:** evolutionary algorithm, mind evolutionary computation, similar-taxis, dissimilation.

В 1998–1999 годах учёными Тайюаньского технологического университета был предложен метод многомерной оптимизации функций со сложным рельефом поверхности отклика, названный ими эволюцией разума (англ. – Mind Evolutionary) [1]. Он относится к широкому классу эволюционных методов оптимизации наряду с получившими широкое признание и распространение генетическими алгоритмами, искусственными иммунными системами и другими методами решения задач [2] в различных областях знаний, включая химическую технологию.

Опираясь теми же, что и в других эволюционных алгоритмах, или близкими им понятиями: «эволюция», «эпоха», «популяция», «особь», «приспособленность», метод эволюции разума использует совершенно другие принципы и аналогии, которые описывают эволюцию интеллекта индивида (особи), отдельных социальных групп (групп особей) и всего общества в целом (популяция). Уровень интеллекта каждой особи оценивается по функции приспособленности, являющейся целевой функцией решаемой задачи оптимизации. Уровень интеллекта каждой социальной группы, в зависимости от настроек алгоритма, определяется приспособленностью ее лучшей особи или средней приспособленностью. В ходе функционирующего по определенным принципам и правилам эволюционного процесса отдельные особи группы стремятся повысить

уровень своего интеллекта, приближаясь к лучшей особи группы, а сами группы в целом – приближаясь к лучшей группе всей популяции.

Классический алгоритм метода эволюции разума предполагает использование двух основных операторов: локальных состязаний (similar-taxis) – поиск оптимального решения внутри некоторой локальной области (социальной группы); диссимилиция – обобщение локальных данных во всём пространстве поиска (рис. 1).

Пусть  $\vec{x}_{qi} = (x_{q1}, x_{q2}, \dots, x_{qn})$  – некоторая особь  $q$ -й группы популяции, представляющая собой один из возможных вариантов решения задачи оптимизации в  $n$ -мерном пространстве независимых переменных;  $\vec{x}_q^*$  – лучшая особь в  $q$ -й группе;  $Q$  – количество групп;  $P$  – количество лучших (элитных) групп;  $M$  – количество особей в одной группе;  $i$  – индекс особи в группе;  $q$  – индекс группы;  $j$  – индекс независимой переменной;  $\tau$  – номер итерации.

Предлагаемый алгоритм метода эволюции разума [1] с элементами его расширенной версии [3] и новыми модификациями включает следующие этапы:

1. Инициализация центральных особей  $Q$  социальных групп:  $\vec{x}_{q0} = (x_{q01}, x_{q02}, \dots, x_{q0n})$ .

Значения независимых переменных генерируются случайно по равномерному закону для всего установленного пространства их изменения.

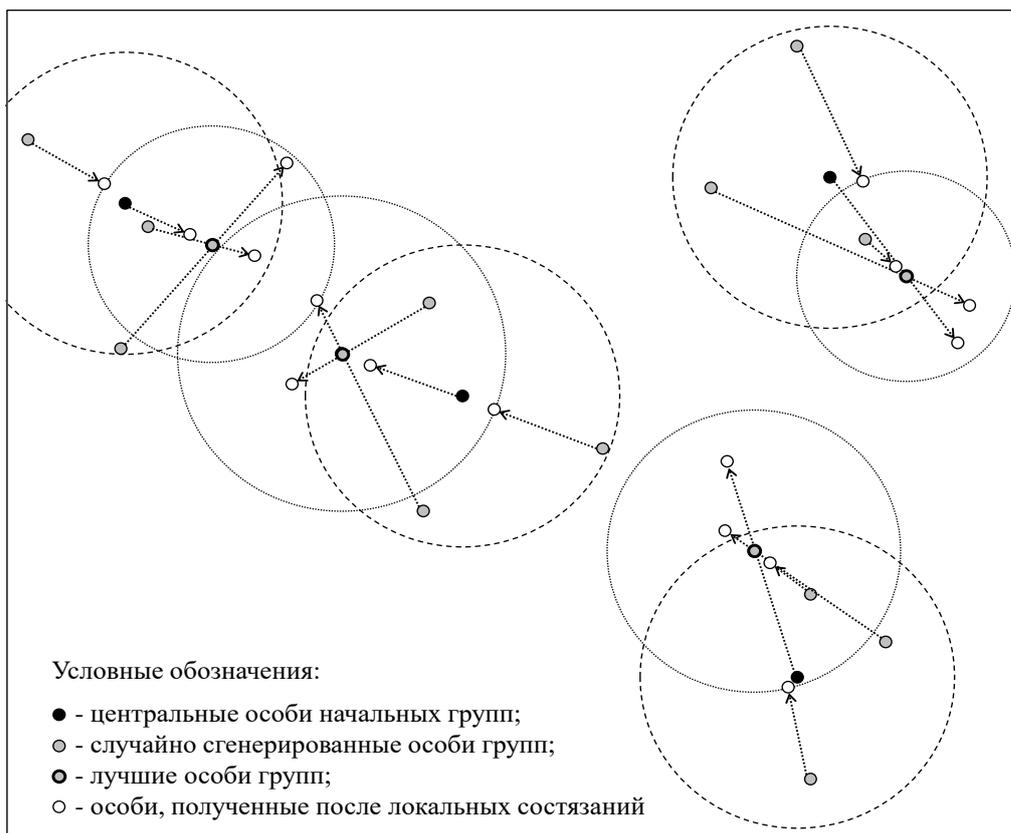


Рис. 1. Поиск оптимума в пространстве переменных по методу эволюции разума

2. Определяются координаты оставшихся  $M-1$  особей каждой группы:

$$x_{qij} = x_{q0j} + \sigma r,$$

где  $r$  – радиус локализации группы (задаётся пользователем);  $\sigma$  – случайное число из пределов  $[-1; 1]$ .

3. Рассчитываются приспособленности (значения критерия оптимизации) особей всех групп. Определяются лучшие особи в каждой группе ( $x_{iq}^*$ ).

4. Выполняется оператор локальных состязаний. Для всех особей группы, кроме лучшей:

$$x_{qij}(\tau+1) = x_{qij}(\tau) + \lambda(x_{iq}^*(\tau) - x_{qij}(\tau)), \forall j \in 1..n,$$

где  $\lambda$  – случайное число из пределов  $(0; 2]$ , определяющее степень приближения к лучшей особи. При  $\lambda < 1$  независимая переменная  $i$ -й особи приближается, но не достигает значения соответствующей переменной лучшей особи; при  $\lambda > 1$  – перескакивает через него.

5. Проверяется зрелость группы – сходимость всех особей группы к лучшей особи – по условию:

$$\sum_{j=1}^n (\max_{i=1..M}(x_j) - \min_{i=1..M}(x_j)) \leq \varepsilon,$$

где  $\varepsilon$  – допустимый уровень зрелости группы.

6. Рассчитываются новые приспособленности особей. Обновляются данные о лучших особях группы.

7. Все группы ранжируются по значениям приспособленностей своих лучших особей. Среди лучших особей групп определяется глобально лучшая особь всей популяции ( $X^*$ ).

8. Выполняется оператор диссимилиации.  $P$  лучших групп остаются в популяции без изменения.

Оставшиеся  $Q - P$  групп исключаются из популяции как бесперспективные. Их места занимают новые группы, созданные в соответствии с пп. 1–3 данного алгоритма.

9. Для всех групп, кроме лучшей, проверяется возможность смещения их лучших особей в сторону лучшей группы. Для этого рассчитываются координаты нового возможного центра каждой группы:

$$x_{q0j}^*(\tau) = x_{q0j}^*(\tau) + \mu(X_j^*(\tau) - x_{q0j}^*(\tau)), \forall j \in 1..n,$$

где  $\mu$  – случайное число из пределов  $(0; 0,5]$ . Если в новой точке значение приспособленности лучше, чем было перед этим, она становится центром соответствующей группы, а координаты и приспособленности остальных особей группы рассчитываются случайно в соответствии с пп. 2, 3.

10. Алгоритм возвращается к п. 4, если не выполнено ни одно из условий окончания:

- исчерпано заданное предельное количество итераций;
- исчерпано заданное предельное физическое время выполнения процедуры;
- в пределах заданной точности достигнут требуемый уровень критерия оптимизации;
- по команде пользователя.

Предлагаются модификации алгоритма, которые включают замену убывающего когнитивного параметра и шага обучения на этапе 4 на случайный коэффициент  $\lambda$ , позволяющий не только компенсировать утраченные в результате замены функции, но и повысить поисковую способность оператора локальных состязаний в окрестности лучшей особи. Также модифицирование коснулось

выбора случайного шага при оценке возможности смещения центра произвольной группы в сторону лучшей группы.

Приведённый алгоритм реализован в виде программы в интегрированной среде разработки IDEA IntelliJ версии 2016.3.5 на языке программирования Java версии 1.8.

С целью выявления вычислительных возможностей алгоритма эволюции разума было проведено исследование влияния его настроек на скорость достижения известного глобального оптимума многомерной тестовой функции Розенброка:

$$R(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{n-1} (100(x_{i+1} - x_i)^2 + (x_i - 1)^2)$$

Данная функция характеризуется крайне медленным изменением своего значения вблизи глобального оптимума, что чрезвычайно затрудняет процесс уточнения решения методами случайного поиска, к которым относятся все эволюционные методы, а значит и метод эволюции разума. Область изменения значений независимых переменных ограничивалась пределами  $[-5, 5]$ .

По схеме, ранее использованной для исследования различных видов генетических алгоритмов [4, 5], были проведены серии вычислительных экспериментов, в каждой из которой исследовалось влияние одного из параметров настройки алгоритма на количество эпох до достижения глобального оптимума с требуемой точностью и на время решения данной задачи. Ввиду случайности поискового процесса при каждой комбинации настроек алгоритм поиска повторялся 100 раз, а показатели количества эпох и времени поиска усреднялись.

В первой серии исследовалось влияние количества особей в группе на вышеупомянутые показатели. Решалась задача оптимизации функции Розенброка в восьмимерном пространстве независимых переменных. Радиус группы принимался равным 2, количество групп 25, точность 0,1. В результате проведенной серии установлено (рис. 2), что при возрастании

численности группы от 50 до 400 особей количество эпох, требуемых для достижения оптимума уменьшалось примерно с 400 до 100, однако при использовании более 400 особей в группе (до 1000) дальнейшее уменьшение числа эпох не наблюдалось. Одновременно с этим при группах от 50 до 400 особей решение задачи находилось во всех случаях примерно за 1000 мс, тогда как при дальнейшем росте численности группы это время стало линейно возрастать, главным образом, вследствие увеличения времени, затрачиваемого на вычисления. Таким образом, было экспериментально установлено, что оптимальное количество особей в группе для решения восьмимерной задачи равно 400.

Во второй экспериментальной серии исследовалось влияние количества групп особей в восьмимерном пространстве поиска оптимума. Данный параметр варьировался в пределах от 10 до 40. Установлено, что при числе групп менее 25 наблюдается устойчивое снижение количества эпох эволюционного процесса при небольшом колебательном изменении времени поиска, вызванном преимущественно его случайным характером. При превышении 25 групп количество эпох стабилизируется на уровне 100, а время поиска начинает устойчиво возрастать из-за увеличения объемов вычислений.

В третьей серии не обнаружено сколько-нибудь значимое влияние радиуса группы на скорость поиска.

Четвертая серия вычислительных экспериментов была посвящена исследованию влияния размерности решаемой задачи на скорость поиска точки оптимума. Для ранее найденных наилучших настроек алгоритма (25 групп, 400 особей в группе, радиус группы 1,5, точность 0,1) получено подтверждение предположения об увеличении времени поиска и количества эпох эволюции с повышением размерности (рис. 3). В обоих случаях прослеживается степенной характер возрастания исследуемых характеристик.

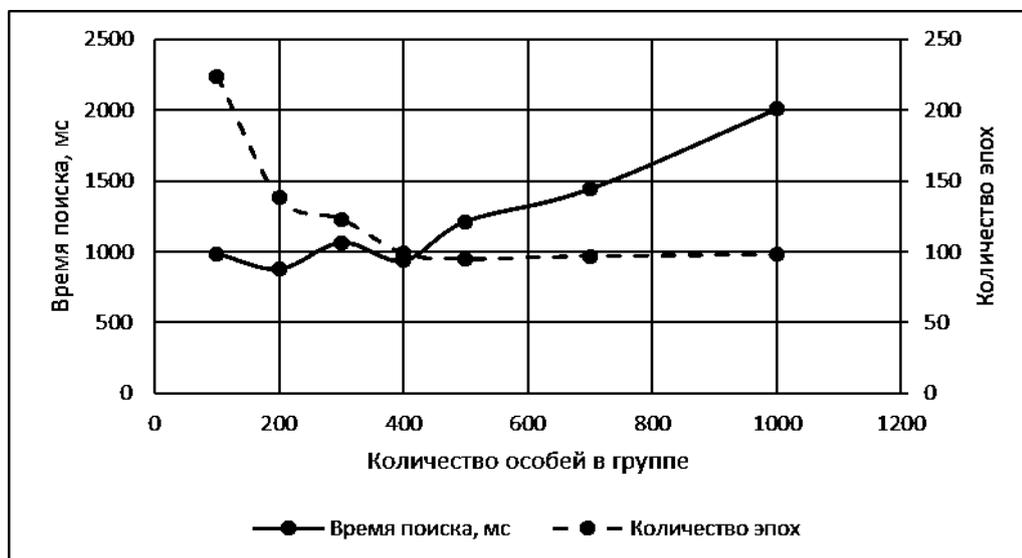


Рис. 2. Исследование влияния размера группы на продолжительность поиска оптимума

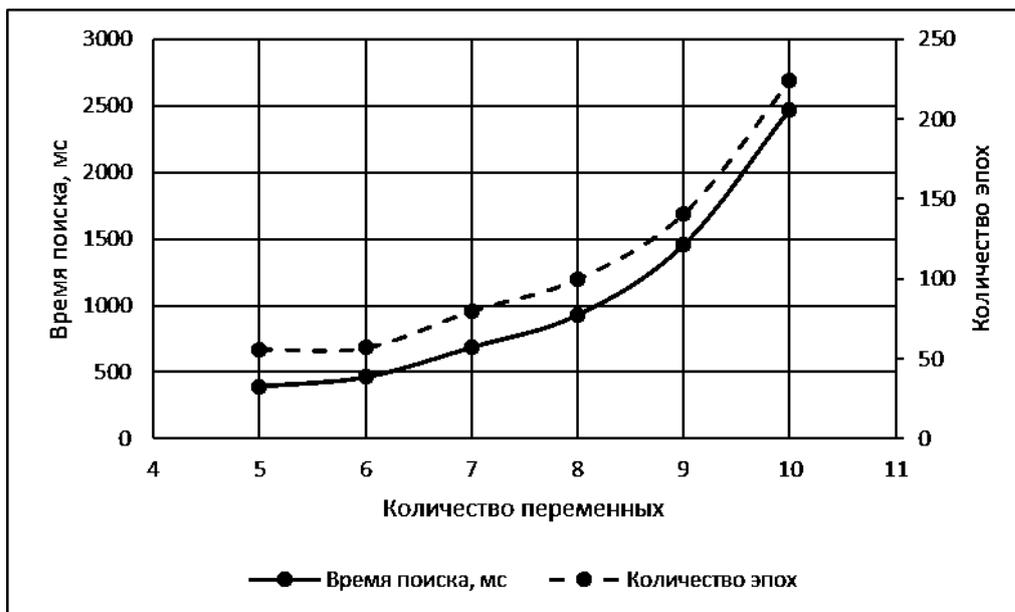


Рис. 3. Исследование влияния размерности задачи на продолжительность поиска оптимума

Пятая серия экспериментов была посвящена исследованию влияния точности на продолжительность поиска оптимума. В результате установлено, что для наилучших настроек алгоритма при оптимизации восьмимерной функции Розенброка с увеличением точности на 3 порядка (с 0,1 до 0,0001) количество эпох эволюционного процесса возрастает от 100 до 2828, а время поиска точки оптимума от 929 до 25783 мс.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- продолжительность поиска оптимума и объем промежуточных вычислений в значительной мере определяются размерностью решаемой задачи, требуемой точностью решения и настройками алгоритма эволюции разума;

- основные настройки алгоритма, такие, как количество групп, количество особей в группе, радиус группы, должны подбираться индивидуально под критерий оптимизации и размерность задачи;

- соотношение элитных и удаляемых особей при выполнении диссимилиации незрелых групп ставит под сомнение само наличие этого оператора в алгоритме ввиду того, что скорость его сходимости тем выше, чем больше процент элитных особей в группе.

Перспективы дальнейшей работы связаны с созданием специализированного информационно-моделирующего программного обеспечения для решения любых задач многомерной оптимизации методом эволюции разума, разработкой общих рекомендаций по выбору и настройке алгоритма, сравнением представленного модифицированного

алгоритма с другими эволюционными методами.

### Список литературы

1. Sun Chengyi, Xie Keming, Cheng Mingqi. Mind Evolution Based Machine Learning Framework and New Development. – Journal of Taiyuan University of Technology. – Vol. 30 (5), 1999. – PP. 453–457.
2. Дударов С. П. Математические основы генетических алгоритмов: учеб. пособие / С. П. Дударов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 56 с.
3. Карпенко А. П. Современные алгоритмы поисковой оптимизации. Алгоритмы, вдохновленные природой: учебное пособие / А. П. Карпенко. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. – 446 с.
4. Гусев Д. М. Исследование и настройка генетического алгоритма вещественного кодирования с использованием тестовой функции Швэфеля / Д. М. Гусев, С. П. Дударов. – Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVII, № 1. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – с. 37–42.
5. Варданян А. Э. Разработка, исследование и сравнительный анализ диплоидных генетических алгоритмов вещественного кодирования / А. Э. Варданян, Д. М. Гусев, С. П. Дударов. – Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXX, № 4. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – с. 13–14.

УДК 735.29.(32)

Козлова О.А., Харитонов А.О.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЕГО РАССЕВА

**Козлова Оксана Александровна**, магистранка 1 курса факультета Инженерной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Харитонов Александр Олегович**, профессор, докт. техн. наук, заведующий кафедрой стандартизации и инженерно-компьютерной графики РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, e-mail: aharitonov@muctr.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*В работе представлены результаты исследования процесса отсева слоя сыпучего материала в вибрационном сите. На основе численного моделирования по методу конечных элементов выявлено разделение сыпучего материала на слои по величине скорости продвижения частиц. Выполнен анализ влияния величины амплитуды колебания сита на формирование установившегося процесса отсева.*

**Ключевые слова:** сыпучая среда, сев, вибрационное сито, численный метод конечных элементов.

## USING THE RESULTS OF THE METROLOGICAL ANALYSIS OF SAUCERMETERS TO OPTIMIZE ITS SIEVING

Kozlova Oksana Alexandrovna , Kharitonov Alexander Olegovich

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The paper presents the results of a study of the sieving process layer saucermeters in a vibrating sieve. On the basis of numerical simulation by the finite element method revealed the separation of the bulk material in the layers to the velocity of advance of the particles. The analysis of the impact of the amplitude of the vibrations of the sieve on the formation of the steady-state separation process.*

**Key words:** granular medium, sieving process, vibrating sieve, numerical method of finite elements.

Одним из наиболее распространенных способов сухого разделения на фракции по размерам частиц сыпучего материала является его просеивание в вибрационных ситах. К преимуществам применения сит в сравнении с вибрационными грохотами является достижение 100% отсева, т.е. в надрешетном продукте исключено присутствие подрешетного. Соблюдение этого требования является безусловным при разделении на фракции, например, слоя необработанных алмазов. Оборудование, используемое для отсева небольших по объему порций сыпучего материала, такое как вибросито ANALYSETTE 3 PRO, не является высоко энергонасыщенным, поэтому достижение минимума временных затрат на осуществление отсева направлено на сокращение времени подготовительных работ, предшествующих основному технологическому процессу обработки алмазов.

Единственной возможностью оптимизации процесса отсева с использованием указанного оборудования является выбор величины амплитуды вертикального колебания сита. Автоматический контроль амплитуды колебаний осуществляется в пределах 0,1 – 3 мм. Изучение влияния амплитуды колебаний на протекание отсева слоя сыпучего материала в виброситах и выбор величины амплитуды составляют предмет исследований, результаты которого представлены в данной работе.

Для изучения влияния величины амплитуды вертикального колебания сита на протекание

процесса отсева выполнено его моделирование по методу конечных элементов с использованием программного пакета ANSYS 5/5 ED. По результатам моделирования установлено, что процесс отсева протекает в три этапа: начальный, установившийся и конечный. Начальный этап (рис. 1, а) характеризуется возникновением наименьших значений скоростей вертикального перемещения частиц вдоль боковых стенок сит и наибольших - в его центральной части. При этом вертикальная компонента скорости продвижения к отсеивающей поверхности сита частиц обратно пропорциональна их размерам.

В результате такого направленного движения частиц с различной скоростью происходит расслоение сыпучего материала по размерам частиц и переход процесса к его наиболее продолжительному установившемуся этапу отсева (рис. 1, б). Количество слоев частиц, которое может быть представлено в модели, определяется наперед заданной точностью решения. После разделения материала на слои происходит наиболее интенсивный отсев частиц минимального размера из нижнего слоя, непосредственно контактирующего с отсеивающей поверхностью сита. Последовательным истощением слоев в направлении обратном продвижению частиц процесс достигает своего конечного этапа, когда толщина слоя материала соизмерима с размером ячейки сита на просвет. Этот этап по времени краток и существенного влияния на сев не оказывает.

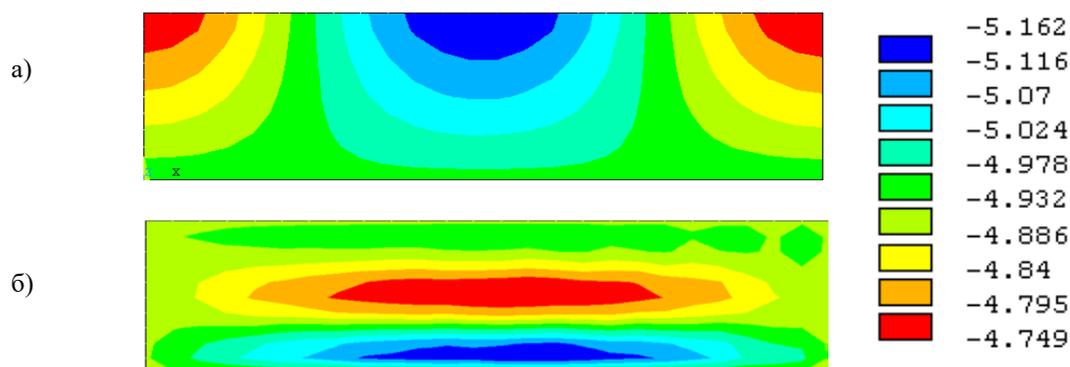


Рис. 1. Изолинии поля скоростей частиц материала,  $10^{-4}$  м/с:  
а - начальный этап отсева; б – установившийся этап отсева

Сопоставление картин изолиний полей скоростей частиц на различных этапах отсева позволяет сделать вывод о том, что с переходом от начального к установившемуся этапу скорости частиц материала изменяются от верхних слоев к нижним с достижением своего максимума в центральной части каждого из них. Кроме того, в верхнем слое наблюдается выравнивание скоростей частиц по всей ширине отсева. При этом отсутствует монотонность изменения величины скоростей частиц материала по его толщине в вертикальном направлении (рис. 2).

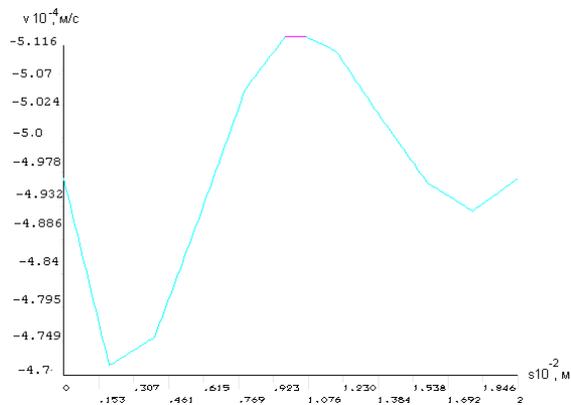


Рис.2. Скорость  $v$  частиц по толщине  $s$  отсева

В результате воздействия при отсева вибрационного поля на сыпучий материал увеличивается скорость движения его частиц относительно друг друга. При этом в зависимости от

величины амплитуды колебания сита вибрация может, как ускорить, так и замедлить процесс отсева. Выбор величины амплитуды колебания зависит от усредненной массы частиц материала, а случае его однородной плотности – от их средних геометрических размеров. Поэтому для оптимизации процесса отсева необходимо предварительно по известной методике [1] произвести метрологический анализ выборочной из всего его объема пробы сыпучего материала.

Величины амплитуды колебания сита для размерного ряда частиц определяются экспериментально по результатам предварительно поставленных опытов с использованием методов планирования экспериментов.

Результаты проведенного анализа позволили сделать следующие выводы:

1. Процесс отсева сыпучего материала протекает в три этапа.
2. В результате направленного движения частиц с различной скоростью происходит расслоение сыпучего материала по размерам частиц.
3. Выбор величины амплитуды колебания при однородной плотности материала зависит средних геометрических размеров его частиц.

#### Список литературы

1. Морозов А.Н., Глаголев К.В., Дворук С.К. и др. Универсальный гранулометрический комплекс// Наука производству. – 1999. - №3. – С.43-45.

УДК 666.11.11

Голубев Н.В., Игнатъева Е.С., Козлова Е.О., Сигаев В.Н.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ГАЛЛИЕВОСИЛИКОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ $Ni^{2+}$

**Голубев Никита Владиславович**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: golubev\_muctr@mail.ru;

**Игнатъева Елена Сергеевна**, к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

**Козлова Елена Олеговна**, студентка РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия;

**Сигаев Владимир Николаевич**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Выявление оптимальных режимов термообработки люминесцирующих стеклокристаллических материалов – необходимый этап перед их применением. В настоящей работе изучено влияние предкристаллизационной обработки на эффективность нуклеации в малощелочных галлиевосиликогерманатных стеклах, активированных  $Ni^{2+}$ . Установлено, что при 595°C зародышеобразование практически завершается после 4-5 ч обработки.*

**Ключевые слова:** прозрачная стеклокерамика;  $\gamma$ - $Ga_2O_3$ ; ионы  $Ni^{2+}$ ; предкристаллизационная термообработка.

## DETERMINATION OF PRECRYSTALLIZATION HEAT TREATMENT DURATION FOR $Me_2O$ - $Ga_2O_3$ - $SiO_2$ - $GeO_2$ GLASSES (Me = Li, Na) DOPED WITH $Ni^{2+}$ IONS

Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Kozlova E.O., Sigaev V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Determination of optimal regimes of heat treatment is critical to fabricate luminescent glass-ceramics. In this study, the effect of precrystallization heat treatment on the efficiency of nucleation in low-alkali  $Me_2O$ - $Ga_2O_3$ - $SiO_2$ - $GeO_2$  (Me = Li, Na) glasses doped with  $Ni^{2+}$  was investigated. Nucleation process is revealed to be almost complete after 4-5 hours of treatment at 595°C.*

**Keywords:** transparent glass-ceramics;  $\gamma$ - $Ga_2O_3$ ;  $Ni^{2+}$  ions; precrystallization heat treatment.

Разработка технологии наноструктурированных стекол с уникальными характеристиками требует установления взаимосвязи свойств, структуры и фазового состава таких стекол с условиями их термообработки. Известно, что при изучении катализированной кристаллизации стекол различными методами отмечается большое влияние тепловой обработки в предкристаллизационном периоде на последующую кристаллизацию и свойства целевых материалов [1, 2]. Модификация свойств последних, вызываемое предварительной термообработкой, соизмеримо, а в ряде случаев превосходит изменение их в зависимости от условий кристаллизации. Систематические исследования влияния режима термообработки на кинетику фазового разделения и свойства наноструктурированных стекол, однако, немногочисленны. Более того, большая часть работ направлена на изучение фазовых превращений в процессе кристаллизации стекла и выявление изменений структуры и свойств материала лишь в интервале кристаллизации. В то же время, уже в области низких температур, в предкристаллизационном периоде, в структуре

стекла происходят существенные изменения, предшествующие и обеспечивающие выделение кристаллической фазы. В связи с этим необходимо выявление режима двухступенчатой термообработки активированных  $Ni^{2+}$  малощелочных галлиевосиликогерманатных стекол, перспективных для разработки на их основе волоконных усилителей в ближней ИК области. С этой целью в данной работе определена длительность предкристаллизационной обработки согласно методу, предложенному в [3].

В качестве исходных компонентов для варки стекла расчетного состава  $7,5Li_2O$ - $2,5Na_2O$ - $20Ga_2O_3$ - $35SiO_2$ - $35GeO_2$  (мол. %) использовали  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  марки «ос.ч.» и  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Ga_2O_3$  марки «х.ч.». Добавку  $NiO$  (х.ч.) вводили в количестве 0,1 мол.% сверх 100%. Варку стекла, из расчета на 70 г конечного продукта, проводили в электрических лабораторных печах сопротивления в платиновых тиглях объемом ~ 40 мл при 1480°C в окислительных условиях (на воздухе). Дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) осуществляли с использованием термоанализатора STA-449 F3 Jupiter (Netzsch) для

образцов массой  $20 \pm 2$  мг в токе аргона в режиме равномерного подъема температуры со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в платиновых тиглях.

На кривой ДСК синтезированного стекла наблюдался один экзотермический пик с максимумом при  $\sim 690^\circ\text{C}$ , обусловленный выделением фазы  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . В свою очередь, значение  $T_g$ , определенное методом касательных, составляло  $570^\circ\text{C}$ . Предварительная обработка полученных стекол при  $595^\circ\text{C}$ , в области температур зародышеобразования для стекла близкого состава [4], в течение 4,5-18 ч приводила к смещению экзотермического пика в сторону меньших температур, что обусловлено увеличением количества зародышей в процессе предкристаллизационной обработки.

Согласно [3] длительность зародышеобразования можно определить из графика зависимости смещения экзотермического пика ( $T_p' - T_p$ ) от продолжительности предварительной обработки стекла ( $T_p'$  – температура максимума экзотермического пика исходного стекла,  $T_p$  – температура максимума экзотермического пика термообработанного стекла). Полученная на основе данных ДСК зависимость представлена на рисунке 1. Видно, что наиболее значительные изменения наблюдаются при выдержке менее 4-5 ч. Дальнейшее увеличение длительности предварительной термообработки практически не влияет на ход кривой, повышая, однако, риск протекания нежелательных процессов, включая коалесценцию зародышей и кристаллизацию образца.

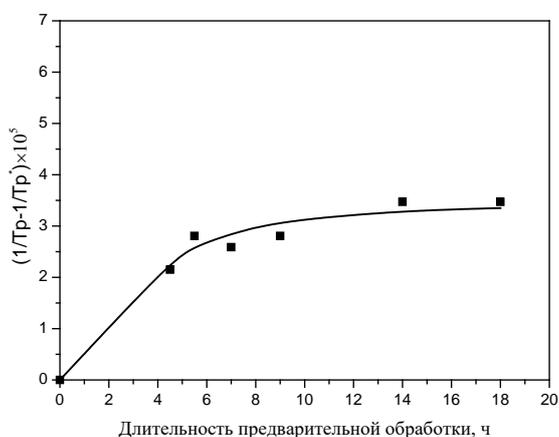


Рисунок 1. График зависимости  $T_p' - T_p$  от длительности обработки стекла.

Полученные данные будут использованы при разработке режима термообработки малощелочных галлиевосиликогерманатных стекол с целью повышения эффективности их ИК люминесценции. Следует отметить, что интенсивность последней сильно снижалась с ростом концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  в нанокристаллах за счет усиления безызлучательных процессов [5]. Применение двухступенчатой термообработки, предполагается, повысит эффективность люминесценции благодаря снижению числа ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на нанокристалл (при сохранении общего содержания активатора), обусловленному уменьшением размера нанокристаллов и ростом их количества.

*Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (грант МК-8807.2016.3 и 14.Z50.31.0009).*

### Список литературы

1. Китайгородский И. И., Ходаковская Р. Я. Предкристаллизационный период в стекле и его значение // Стеклообразное состояние. Выпуск 1. Катализируемая кристаллизация стекла. Изд. Академии наук СССР. – Москва-Ленинград, – 1963. – С. 31-38.
2. Ovono D. O., Pradeau P., Berre S., Bruno G. Conditions for crystallization of LAS glass-ceramics as a function of nucleating agent amount and heat treatment // International Journal of Applied Glass Science. – 2013. – Vol. 4. – № 1. – P. 20-30.
3. Marotta A., Buri A., Branda F. Nucleation in glass and differential thermal analysis // Journal of materials science. – 1981. – Vol. 16. – №. 2. – P. 341-344.
4. Golubev N. V. et al. Nucleation-controlled vacancy formation in light-emitting wide-band-gap oxide nanocrystals in glass // Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – Vol. 3. – №. 17. – P. 4380-4387.
5. Sigaev V. N. et al. Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germano-silicate glasses for infrared broadband light emission // Nanotechnology. – 2011. – Vol. 23. – №. 1. – P. 015708.

УДК 006.06

Смирнова Г.Е., Османова О.С.

## ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ АЭРОДРОМНЫХ СООРУЖЕНИЙ

**Османова Ольга Сергеевна**, студент 4 курса факультета инженерной химии; e-mail: [o-osmanova14@mail.ru](mailto:o-osmanova14@mail.ru)

**Смирнова Галина Егоровна**, к.х.н., доцент кафедры стандартизации и инженерно-компьютерной графики, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*Рассмотрена нормативная база технического регулирования в строительстве аэродромных сооружений. Объекты транспортной инфраструктуры аэродромов, взлетно-посадочные полосы, рулежные дорожки, перроны, места стоянок воздушных судов, должны отвечать требованиям технического регламента о безопасности зданий и сооружений. Качество и безопасность строительных материалов регламентируется стандартами, документирование подтверждения соответствия оформляется в виде сертификатов, деклараций или паспортов качества.*

**Ключевые слова:** техническое регулирование, аэродромные сооружения, стандарты на строительные материалы.

## TECHNICAL REGULATION IN THE CONSTRUCTION OF AERODROME FACILITIES

Smirnova Galina Egorovna, Osmanova Olga Sergeevna

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The regulatory framework of technical regulation in the construction of airfield facilities is considered. Objects of transport infrastructure of airfields, runways, taxiways, aprons, parking places of aircraft, must meet the requirements of technical regulations on the safety of buildings and structures. The quality and safety of building materials is regulated by standards, documenting the confirmation of compliance is formalized in the form of certificates, declarations or quality passports.*

**Keywords:** technical regulation, airfield constructions, standards on construction materials.

Аэродром - участок земли или акватория с расположенными на нем зданиями, сооружениями и оборудованием, предназначенный для взлета, посадки, руления и стоянки воздушных судов. Аэродромы гражданской авиации подлежат государственной регистрации в Государственном реестре аэродромов гражданской авиации Российской Федерации [1].

Требования, предъявляемые к аэродромам, а также правила их эксплуатации в зависимости от видов полетов воздушных судов и характеристик обслуживаемых воздушных судов устанавливаются федеральными авиационными правилами [2].

Летное поле аэродрома - это часть аэродрома, на которой расположены одна или несколько летных полос, рулежные дорожки, перроны, места стоянок воздушных судов и площадки специального назначения. Аэродромные сооружения включают в себя грунтовые элементы летного поля, грунтовые основания, аэродромные покрытия, водоотводные и дренажные системы, а также специальные площадки и конструкции. Аэродромные покрытия («искусственные покрытия») – конструкции, воспринимающие нагрузки и воздействия от воздушных судов, эксплуатационных и природных факторов, многослойные системы, включающие собственно покрытие и основание. Верхние слои непосредственно воспринимают нагрузки от колес воздушных судов, воздействия природных факторов, тепловые и механические воздействия газоздушных струй авиационных двигателей и механизмов, предназначенных для эксплуатации аэродрома, а также

воздействие антигололедных химических средств. Нижние слои (искусственные и грунтовые основания), обеспечивают совместно с покрытием передачу нагрузок на грунтовое основание, а также могут выполнять дренажные, противозаиливающие, термоизолирующие, противопучинные, гидроизолирующие и другие функции [3].

Для обеспечения необходимой устойчивости грунтового основания и слоев аэродромного покрытия при восприятии нагрузок в расчетный период наибольшего увлажнения грунтов, а также исключения аквапланирования колес самолетов при движении по искусственному покрытию, используют водоотводную и дренажную систему, которая позволяет устранить воду с поверхности покрытия и понизить уровень подземных вод [3].

Для строительства, ремонта, реконструкции и эксплуатационного содержания аэродромных покрытий используют материалы как природного, так и искусственного происхождения - песок, щебень, бетон, цемент, асфальт. Для предупреждения и удаления льдообразований используют противогололедные реагенты (жидкие, гранулированные, в том числе на формиатной основе, на основе солей карбоновых кислот, на основе раствора солей магния). Для герметизации швов в покрытиях - битумно-полимерные герметики, мастики, клеи, герметики, дорожные битумно-полимерные ленты). Для продления сроков эксплуатации асфальтобетонных покрытий - материалы для очистки цементобетонных покрытий аэродромов, (например,

для удаления резиновых наслоений) и гидрофобизирующие пропиточные составы. Для маркировки цементобетонных и асфальтобетонных покрытий - краски и эмали [4].

Размещение в районе аэродрома зданий, сооружений, линий связи, линий электропередачи, радиотехнических и других объектов должно быть согласовано с уполномоченной федеральным органом исполнительной власти, в ведении которого находится аэродром государственной авиации, и осуществляться в соответствии с воздушным законодательством Российской Федерации [1].

В соответствии со статьей 5.1. Федерального закона «О техническом регулировании» [5] особые требования к объектам технического регулирования в строительстве регламентируются техническим регламентом о безопасности зданий и сооружений (ТР РФ) [6].

Взлетно-посадочные полосы, рулежные дорожки, перроны, места стоянок воздушных судов и площадки специального назначения идентифицируются как объекты транспортной инфраструктуры, представляющие собой объемную, плоскостную или линейную строительные системы, функционально-технологические особенности которых влияют на их безопасность. Градостроительный кодекс РФ [7] относит такие сооружения к объектам повышенного уровня ответственности.

Обязательная оценка соответствия вышеуказанных объектов требованиям ТР РФ осуществляется в форме разрешения на ввод в эксплуатацию и осуществляется уполномоченными федеральными органами исполнительной власти, органами исполнительной власти субъектов Российской Федерации в случаях и в порядке, которые установлены федеральными законами [6].

Распоряжением Правительства РФ утвержден перечень национальных стандартов и сводов правил, в результате применения которых на обязательной основе обеспечивается соблюдение требований ТР РФ

о безопасности зданий и сооружений [8]. Действие указанных в перечне нормативных документов направлено, прежде всего, на обеспечение надежности, прочности и долговечности зданий и сооружений. Перечень постоянно актуализируется.

Так, на настоящее время действует СП 121.13330.2012 «Свод правил. Аэродромы. Актуализированная редакция СНиП 32-03-96» [3], где подробно описывается, каким именно должен быть аэродром и каким критериям он должен соответствовать. Данные требования различаются по регионам, особенностям грунта, температурному режиму и назначению аэродрома. Аэродромные покрытия должны отвечать требованиям: безопасности и регулярности выполнения взлетно-посадочных операций воздушных судов; прочности, надежности и долговечности конструкции в целом и составных ее элементов (обеспечиваются расчетом прочности и выполнением требований к строительным материалам); ровности и шероховатости поверхности; охраны окружающей среды [3].

Постановлением Правительства РФ от 01.12.2009 № 982 установлено, что цемент (портландцемент, цемент глиноземистый, цемент шлаковый, цемент суперсульфатный и аналогичные гидравлические цементы, неокрашенные или окрашенные, готовые или в форме клинкеров) подлежит подтверждению соответствия в виде обязательной сертификации. Подтверждение соответствия лакокрасочных материалов (эмали, грунтовки антикоррозионные, олифы) осуществляется в форме принятия декларации о соответствии» [9]. Для строительных материалов, не вошедших в перечни [9], на каждую партию оформляются документы о качестве, содержащие результаты приемосдаточных испытаний.

В таблице 1, в качестве примера, представлены результаты испытаний партии песка для строительных работ в аэродромной инфраструктуре из конкретного карьера на соответствие ГОСТ 8736-2014, указанные в паспорте качества на этот материал.

Таблица 1. Показатели испытаний партии песка

№	Наименование показателей	Норма		Результат испытаний
		1 класс	2 класс	
1	Класс	1 класс	2 класс	-
2	Модуль крупности	2,0-2,5		2,32
3	Полный остаток на сите № 063, % средний крупный	30-45 45-65		40,15
4	Содержание глины в комках, % средний крупный	0,25 0,25	0,5 0,5	-
5	Содержание пылевидных и глинистых частиц, % не более средний крупный	2 2	3 3	1,5
6	Истинная плотность песка, г/см <sup>3</sup>	-		2,63
7	Объемный насыпной вес, т/м <sup>3</sup>	-		1,58
8	Содержание радионуклидов А <sub>эфф</sub> , Бк/кг, не более	370		1 класс (до 140)
9	Содержание вредных компонентов и примесей: - аморфные разновидности диоксида кремния (реакционная способность); - содержание общей серы в пересчете на SO <sub>3</sub> , %	не более 50 ммоль/л не более 1,0		32,2 0,02
10	Коэффициент фильтрации, м/сут	-		3,5

Таблица 2. Физико-механические показатели качества цемента

Физико-механические показатели, %							
Нормальная густота цементного теста, %	Сроки схватывания, час : мин		Прочность на сжатие, Мпа			Тонкость помола (проход через сито №008), %	Равномерность изменения объема
	начало	конец	пропарка	3 суток	28 суток		
24,2-25,6	2:50	3:40	41,0	33,7	52,7	97,4	выдержана

Таблица 3. Показатели составов цемента и клинкера

Химический состав цемента, %				
Содержание оксида серы (VI) SO <sub>3</sub>		Массовая доля щелочных оксидов R <sub>2</sub> O		Содержание иона хлора Cl <sup>-</sup>
2,74		0,76		0,006
Химико-минералогический состав клинкера, %				
Трехкальциевый силикат C <sub>3</sub> S	Двухкальциевый силикат C <sub>2</sub> S	Трехкальциевый алюминат C <sub>3</sub> A	Четырехкальциевый алюмоферрит C <sub>4</sub> AF	Оксид магния MgO
59,52	17,63	5,88	12,97	1,15

В таблицах 2,3 приведены показатели качества цемента (средние за месяц) из документа о качестве на конкретную партию портландцемента (без минеральных добавок) марки 500 на основе клинкера нормированного состава ГОСТ 10178-85. Указанный портландцемент сертифицирован (сертификат соответствия № РОСС RU.АЩ01.В00084, срок действия с 08.04.2016 по 07.04.2017).

Следует отметить, что нормативная база технического регулирования в строительстве, в том числе аэродромных сооружений, постоянно актуализируется. Продолжается обновление и развитие нормативной базы, а также ее гармонизация с международными документами. Это важно, поскольку к строительству, реконструкции, эксплуатации современных аэродромных сооружений, представляющих собой сложные инженерные сооружения, предъявляются очень высокие требования, выполнение которых гарантирует безопасность и качество объекта.

В то же время, в строительстве аэродромной инфраструктуры используют и инновационные технологии, в том числе, с применением полимерных композитных материалов, которые пока носят экспериментальный характер. Внедрение инновационных технологий так же требует современной доказательной базы.

#### Список литературы

1. Воздушный кодекс Российской Федерации от 19.03.1997 № 60-ФЗ (ред. от 06.07.2016).
2. Приказ Министерства транспорта РФ от 25 августа 2015г. № 262 "Об утверждении Федеральных

авиационных правил "Требования, предъявляемые к аэродромам, предназначенным для взлета, посадки, руления и стоянки гражданских воздушных судов".

3. СП 121.13330.2012 «Свод правил. Аэродромы. Актуализированная редакция СНиП 32-03-96». Утв. Приказом Министерства регионального развития РФ от 30.06.2012 № 277.

4. Росавиация. Перечень материалов, предназначенных для эксплуатационного содержания и текущего ремонта аэродромов по состоянию на 14.03.2017.

5. Федеральный закон от 27.12. 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании».

6. Федеральный закон от 30.12.2009 № 384-ФЗ «Технический регламент о безопасности зданий и сооружений» (действующая редакция, 2016).

7. Градостроительный кодекс Российской Федерации" от 29.12.2004 № 190-ФЗ (ред. от 07.03.2017).

8. Распоряжение Правительства РФ от 21.06. 2010 г. № 1047-р «Об утверждении перечня национальных стандартов и сводов правил (частей таких стандартов и сводов правил), в результате применения которых на обязательной основе обеспечивается соблюдение требований Федерального закона «Технический регламент о безопасности зданий и сооружений».

9. Постановление Правительства РФ от 01.12.2009 № 982 (ред. от 26.09.2016) «Об утверждении единого перечня продукции, подлежащей обязательной сертификации, и единого перечня продукции, подтверждение соответствия которой осуществляется в форме принятия декларации о соответствии».

УДК 666.1.001.5:535.552

Курина А.И., Федотов С.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПУЧКОМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРА

Курина Алёна Игоревна, магистр кафедры химической технологии стекла и ситаллов [alena\\_kurina@mail.ru](mailto:alena_kurina@mail.ru)

Федотов Сергей Сергеевич, аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов

Лотарев Сергей Викторович, к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов

Сигаев Владимир Николаевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул.Героев Панфиловцев, д. 20

*В бинарных щелочносиликатных стеклах номинального состава  $23R_2O \cdot 77SiO_2$  с различными типами щелочного катиона ( $R=Li, Na, K$ ) под действием серии фемтосекундных лазерных импульсов продемонстрировано возникновение микрообластей с поляризационно-зависимым двулучепреломлением, связанное с образованием нанорешеток. Показано, что такое двулучепреломление в данных стеклах возникает под действием  $10^7$ - $3 \cdot 10^7$  импульсов с энергией в диапазоне 110-190 нДж. Проведен анализ влияния щелочного катиона на величину фазового сдвига в двулучепреломляющих областях.*

**Ключевые слова:** щелочносиликатные стекла, фемтосекундное лазерное модифицирование, поляризационно – зависимое двулучепреломление, нанорешетки, фазовый сдвиг.

## FEMTOSECOND LASER-INDUCED MODIFICATION OF ALKALI SILICATE GLASSES

Kurina A.I., Fedotov S.S., Lotarev S.V., Sigaev V.N.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russian, Moscow, Russia

*Formation of microregions with polarization-dependent birefringence associated with the formation of nanogratings was demonstrated under a series of femtosecond laser pulses in binary alkali silicate glasses with  $23R_2O \cdot 77SiO_2$  nominal composition and different types of alkaline cation ( $R = Li, Na, K$ ). The birefringence in these glasses is shown to appear under  $10^7$ - $3 \cdot 10^7$  pulses with pulse energy in the range of 110-190 nJ. Was analyzed role of alkali cations to significant of retardance in polarization-dependent birefringence areas.*

**Keywords:** alkali silicate glasses, femtosecond laser modification, nanograting, birefringence, retardance.

В последнее десятилетие все более актуальными становятся исследования в области оптического материаловедения, где главными инструментами являются фемтосекундные лазеры. Их особенность заключается в генерации импульсов высокой мощности сверхмалой длительности ( $10^{14}$ - $10^{12}$  с), исключительно высокая пиковая мощность в которых обуславливает нелинейный характер его поглощения в материалах. Выявлены несколько типов модификаций, возникающих в объеме стекол под действием фемтосекундных импульсов: изменение показателя преломления, образование нанорешеток, формирование пузырей и микротрещин, локальная кристаллизация и выделение наночастиц металлов.

Нанорешетки являются одним из наиболее интересных типов модификаций и представляют собой микрообласти с нанопериодическим распределением областей с наноразмерными порами. Анизотропия нанорешеток обуславливает их одноосное двулучепреломление, которого (фазовый сдвиг компонентов проходящего света и ориентация медленной оси) определяются

параметрами записывающего лазерного пучка. Впервые подобные наноструктуры были описаны в 2003 году в кварцевом стекле [1] и с тех пор активно исследовались, а также использовались в практических приложениях, связанных с формированием сложного профиля двулучепреломления, сверхстабильной оптической памятью, микрофлюидикой. Тем не менее, до сих пор не до конца объяснен механизм образования таких структур. Лишь в последние три года эффект образования нанорешеток был показан и в стеклах отличных от кварцевого: аморфном диоксиде германия, титаносиловом стекле, а также промышленных боросиликатных стеклах. Предполагается, что пористая природа нанорешетки не зависит от состава стекла, но состав влияет параметры лазерного пучка, позволяющего сформировать нанорешетку. Систематические исследования влияния химического состава на возможность и условия образования и характеристики нанорешеток и до сих пор не проводились.

В данной работе изучено влияние катиономодификаторов различного радиуса на образование нанорешеток в объеме двухкомпонентных щелочносиликатных стеклах. Эксперименты проводились бинарных щелочносиликатных стеклах с номинальным составом (мол. %):  $23R_2O \cdot 77SiO_2$  ( $R = Li, Na, K$ ). Для синтеза стекол использовались аморфный кремнезем и карбонаты щелочных металлов категории хч и чда. Варка проводилась в корундовом тигле при  $1550^\circ C$  в течение 7 часов. Расплав прессовался в пластины стекла между стальными плитами. Полученные образцы шлифовались и полировались в виде плоскопараллельных пластин до оптического качества поверхности. Модифицирование образцов

неподвижным сфокусированным лазерным пучком проводилось на лазере PHAROS SP (Light Conversion Ltd.) с длиной волны генерации 1030 нм, энергией и длительность импульса 30-190 нДж и 180-1000 фс при частоте следования 200 кГц. Пучок фокусировался в образец объективом с числовой апертурой 0,65 на глубину 30 мкм от поверхности. В образце каждого стекла модифицированные микрообласти были сформированы серией импульсов от 100 до 3000000. Затем образцы изучались на оптическом поляризационном микроскопе с приставкой для количественного анализа двулучепреломления Abrio Microbirefringence с численной обработкой в пакете MATLAB.

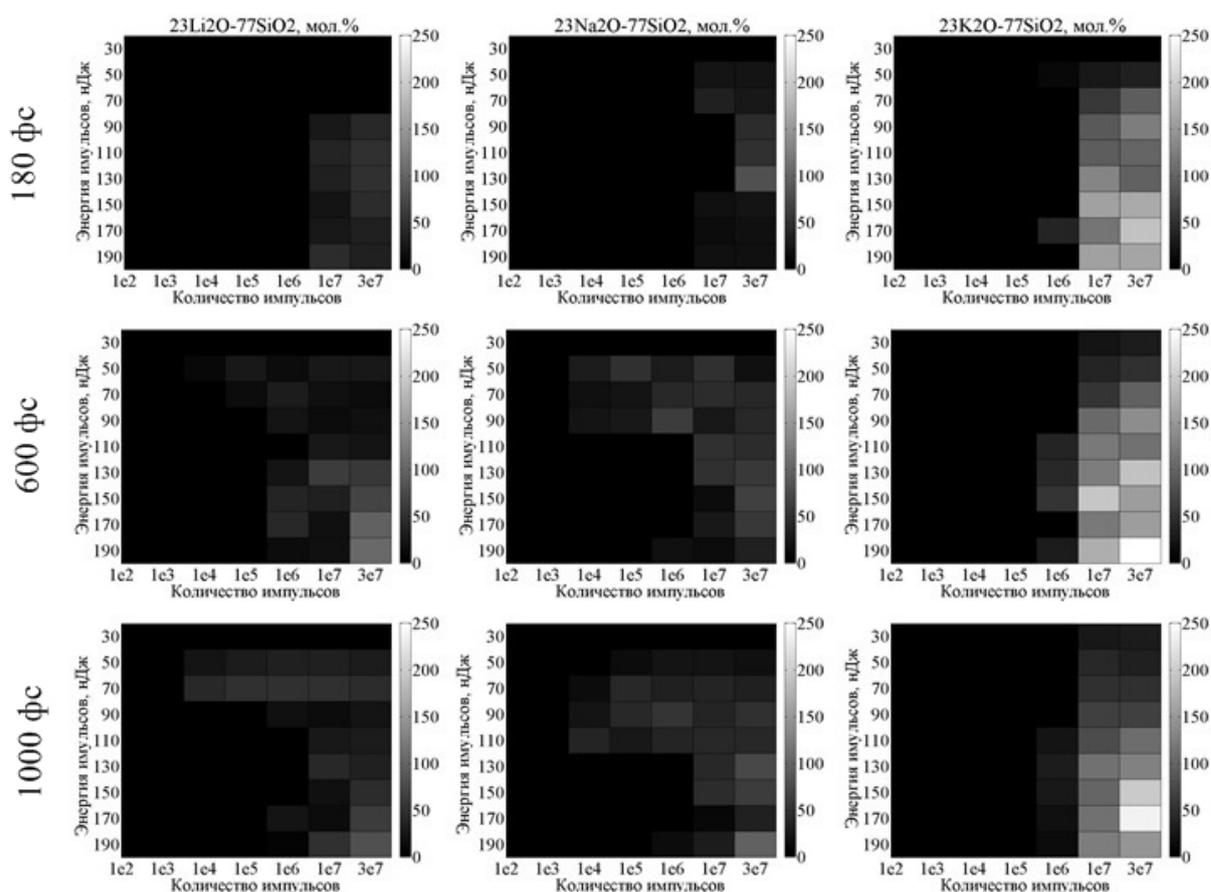


Рисунок 1. Зависимость фазового сдвига от энергии и числа импульсов щелочносиликатных стекол при различных значениях длительности импульса. Шкала фазового сдвига в нем представлена справа от каждого графика.

В стеклах всех составов удалось получить двулучепреломление, ориентация медленной оси которого всегда была перпендикулярна плоскости поляризации фемтосекундного лазерного пучка, которым были записаны двулучепреломляющие области, что свидетельствует об образовании нанорешеток. На рисунке 1 приведены зависимости фазового сдвига от энергии и количества импульсов при различных значениях длительности импульсов в щелочносиликатных стеклах. В случае модифицирования стекол импульсами относительно малой длительности 180 фс, для всех исследуемых объектов минимальное количество импульсов для образования нанорешетки составило не менее  $10 \cdot 10^6$  импульсов на точку. Пороговое значение энергии

составило от 50 до 90 нДж, причем, если для стекол с натрием и калием эта величина одинакова, то для стекла с литием потребовалась практически в два раза большая энергия – 90 нДж. Увеличение длительности импульса до 600 фс в случае литиево- и натриевосиликатных стекол привело к значительному снижению порогового количества импульсов –  $10^3$ - $10^4$  импульсов на точку, в то время как в калиевосиликатном стекле эта величина снизилась не более, чем на порядок. При дальнейшем увеличении длительности импульса изменения порогового количества импульсов для образования нанорешетки не наблюдалось. Подобную разницу в пороге образования можно объяснить с точки зрения диффузии катионов в

расплаве стекла. Известно, что при воздействии лазерного излучения на стекло в фокальной точке происходит разогрев стекла до очень высоких температур (порядка нескольких тысяч градусов). Под действием возникшего градиента температур между фокальной областью и окружающим стеклом происходит диффузия катионов на периферию модифицируемой области. Можно предположить, что этот процесс является лимитирующим в ходе образования нанорешеток, то есть, для их успешного формирования необходимо, чтобы часть катионов покинула области перетяжки лазерного пучка. В тоже время известно, что в ряду Li, Na, K происходит увеличение ионного радиуса и, как следствие, существенное уменьшение коэффициента диффузии. Можно ожидать, что калий заметно медленнее покидает область модифицирования, что выражается в увеличении количества лазерных импульсов необходимого для его выхода из нанорешетки.

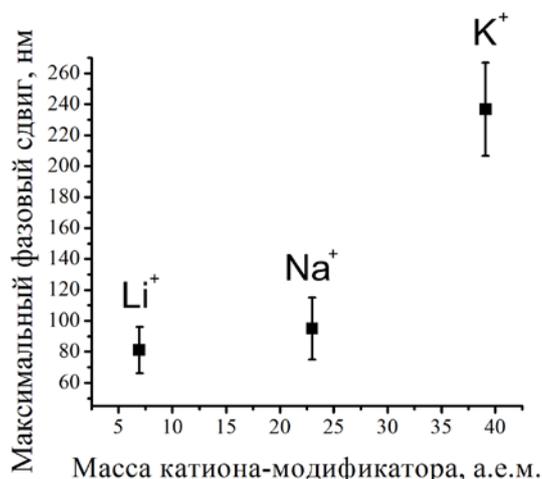


Рисунок 2. Зависимость максимального фазового сдвига в модифицированной области от массы катиона-модификатора

Величина максимального фазового сдвига, измеренного для сформированных двулучепреломляющих областей заметно различается и монотонно увеличивается с увеличением массы катиона-модификатора (Рисунок 2). Чтобы объяснить полученные данные, необходимо обратиться к строению нанорешетки и параметрам, от которых зависит ее фазовый сдвиг. Нанорешетка состоит из чередующихся областей двух типов: областей, состоящих, в основном, из наноразмерных пор, и областей беспористого стекла. Характерный фазовый сдвиг зависит от периода

этой структуры, а также от разницы показателей преломления между данными двумя областями. Известно, что увеличение концентрации щелочного катиона в бинарных щелочносиликатных стеклах приводит к увеличению показателя преломления стекла [4]. Можно предположить, что в случае малоподвижного калия, часть катионов остается в слоях беспористого стекла в нанорешетке, что вызывает увеличение разности показателей преломления и в итоге фазового сдвига по сравнению с прочими стеклами.

Таким образом, в данной работе впервые продемонстрировано поляризационно-зависимое преломление в объеме щелочносиликатных стекол с различными видами щелочных катионов-модификаторов. Показано, что увеличение длительности импульса приводит к значительному снижению порогового значения количества импульсов, необходимого для возникновения двулучепреломления, особенно в случае стекол с ионами натрия и лития. Данный порог в калиевосиликатном стекле лежит значительно выше, чем в литиево- и натриевосиликатных стеклах, что предположительно связано с замедленной миграцией калия за пределы модифицируемой области. Показано, что с ростом массы щелочного катиона увеличивается максимальный достижимый фазовый сдвиг при прочих равных условиях. В дальнейшем полученные нанорешетки будут исследованы с привлечением методов сканирующей электронной микроскопии и локального химического анализа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 16-03-00541, 17-03-01363) и Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Z50.31.0009).

### Список литературы

1. P. G. Kazansky *et al.* Anisotropic phenomena during direct writing with ultrashort light pulses in glass // *Quantum Electron. Laser Sci.* 2000, V.21, P. 242-243.
2. F. Zhang *et al.* Embedded nanogratings in germanium dioxide glass induced by femtosecond laser direct writing // *J. Opt. Soc. Am. B* 2014, V. 31, P. 860.
3. Курина А.И. и др. Фемтосекундное лазерное модифицирование натриевогерманатных стекол // *Успехи в химии и химической технологии.* Том 30, 2016г., №7, с. 55-58.
4. Евстропьев К.С. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Промстройиздат, 1956, стр. 124.

УДК: 666.3-13; 666.3-18.

Феоктистов А.В., Попова Н.А.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА И КОНЦЕНТРАЦИИ ДОБАВКИ БОРА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**Феоктистов Алексей Владимирович**, магистрант второго года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

[alvlfeoktistov@gmail.com](mailto:alvlfeoktistov@gmail.com)

**Попова Нелля Александровна**, старший преподаватель кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В настоящей работе были получены материалы из карбида кремния субмикронного размера с добавкой бора в количествах 3, 5, 7 и 10 мас. % методом искрового плазменного спекания. Для полученных материалов были измерены открытая пористость, прочность при изгибе и для материалов с нулевой открытой пористостью микротвёрдость. Полученные данные свидетельствуют о возможности получения материалов из карбида кремния с нулевой открытой пористостью при температуре 1800 °С.*

**Ключевые слова:** карбид кремния; аморфный бор; искровое плазменное спекание.

## EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE AND CONCENTRATION OF AMORPHOUS BORON ON PROPERTIES OF SILICON CARBIDE MATERIALS MADE BY SPARK PLASMA SINTERING

*In the present work, materials were made from silicon carbide with addition of boron in amounts of 3, 5, 7 and 10 wt. % by spark plasma sintering. For materials obtained porosity, flexural strength and Vickers hardness. The obtained data indicate the possibility of obtaining materials from silicon carbide with zero open porosity at a temperature of 1800 °C by spark plasma sintering.*

**Keywords:** silicon carbide; amorphous boron; spark plasma sintering.

Карбид кремния обладает высокой температурой плавления, низким коэффициентом расширения и высокой теплопроводностью, что делает его перспективным для получения материалов с повышенными рабочими температурами. Спекание материалов из карбида кремния до нулевой пористости традиционно требует высоких энергозатрат. Решение настоящей проблемы ведется несколькими основными путями: использование металлических добавок, использование добавок эвтектического состава, применение реакционного спекания и использование добавок увеличивающих диффузионную активность при спекании [1].

Использование добавок металлов, добавок эвтектического состава и остаточный кремний при реакционном спекании сильно снижают высокотемпературные характеристики получаемых материалов. Таким образом, для создания плотных материалов с повышенными рабочими температурами перспективно применение добавок, образующих твердые растворы на основе карбиде кремния и увеличивающие коэффициент диффузии. Этим требованиям отвечают добавки акцепторного типа – бор, галлий, алюминий и др. Проблемой акцепторных добавок является сильный приповерхностный характер их растворения[2], что вызывает необходимость использования порошков субмикронного размера.

Для достижения меньшей рекристаллизации и получение материалов с высокими физико-механическими свойствами перспективен метод искрового плазменного спекания, уменьшающий

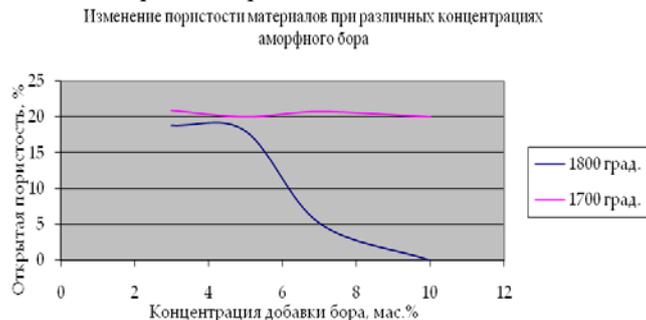
время получения материала с нулевой открытой пористостью до нескольких минут[3].

В данной работе было изучено влияние концентрации аморфного бора и температуры обжига на пористость, прочность при изгибе и микротвёрдость полученных материалов.

Для спекания использовали механическую смесь, карбида кремния ( $d_{50}=0,8$  мкм) с аморфным бором (30-60нм) с концентрациями 3, 5, 7 и 10 мас % полученную смешением в мельнице планетарного типа в течение 2 часов. Искровое плазменное спекание проводили в среде аргона при температурах 1700 °С и 1800 °С для образцов составов содержащих 3, 5 и 7 мас. % бора, и от 1700 °С до 1850 °С с шагом 50 °С для образцов состава содержащего 10 мас. % бора. Скорость нагрева 600 °С/мин с выдержкой при максимальной температуре 6 минут. Давление прессования подавалось ступенчато от 5 кН при комнатной температуре до 20 кН при температуре обжига.

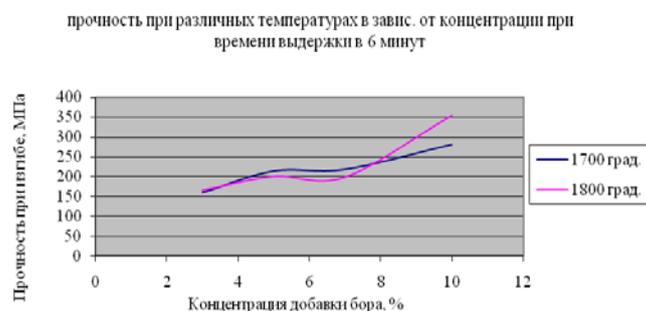
Для полученных материалов измерялась открытая пористость методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018 с использованием в качестве пропитывающей жидкости керосина. Прочность полученных материалов определялась при испытании на прочность при трёхточечном изгибе на разрывной машине с максимальной нагрузкой 50т по ГОСТ 20019. Микротвёрдость определялась на твердомере по ГОСТ 9450 при нагрузке 500г.

Результаты по определению открытой пористости представлены на рисунке 1, как функция от концентрации бора.



**Рисунок 1. Открытая пористость как функция от концентрации аморфного бора**

Прочность при изгибе, как аналогичная предыдущей функция представлена на рис. 2.

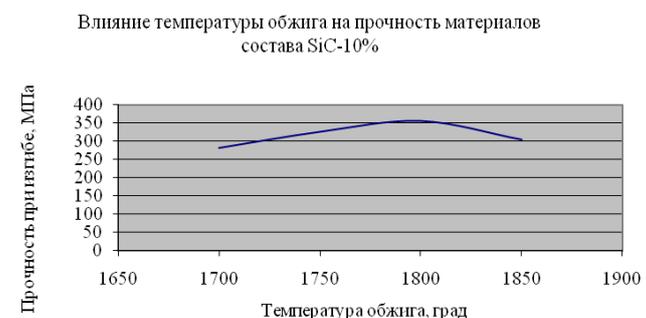


**Рисунок 2. Прочность при различных температурах как функция от концентрации бора**

Результаты по определению открытой пористости и прочности материалов составов содержащих 10 мас. % бора как функция от температуры представлены на рис. 3 и рис. 4.



**Рисунок 3. Влияние температуры обжига на пористость изделий состава SiC-10%B**



**Рисунок 4. Прочность материалов состава SiC-10%B как функция от температуры**

Для материалов с нулевой открытой пористостью была измерена микротвёрдость при

нагрузке 500г. Для материала, содержащего 10 мас. % бора при температуре обжига 1800°C значение микротвёрдости составило  $28,9 \pm 0,6$  ГПа, а для того же состава с температурой обжига 1850°C данное значение составило  $27,2 \pm 0,8$  ГПа.

Для всей области составов при температуре обжига 1700°C пористость оказалось высокой (~20%), что свидетельствует о том, что данная температура не позволяет получать плотные материалы из используемых порошков. При температуре обжига 1800°C материалы, содержащие 3 и 5 мас. % бора также показали высокие значения открытой пористости, при этом значения открытой пористости для состава, содержащего 7 мас. % бора достигла значения в 5,2%, а для состава, содержащего 10 мас. % бора удалось достичь нулевой открытой пористости. Это свидетельствует о том, что при данной температуре получение материалов с нулевой открытой пористостью возможно для составов, содержащих большее количество спекающей добавки (10% бора).

В исследуемом интервале температур (1700 °C - 1850 °C) для состава SiC-10%B нулевую открытую пористость удалось достичь при 1800 °C и 1850 °C. При температуре 1750 °C пористость составила (~15%), что указывает на то, что данная температура не позволяет получать плотные материалы.

Прочность при изгибе материалов, полученных при 1700°C и при 1800°C с содержанием добавки бора в 3, 5 и 7 мас. % коррелирует друг с другом. Значение прочности обусловлено высокой протяженностью границ и сохранением исходного распределения частиц по размерам при имеющейся открытой пористости. Значение прочности для состава, содержащего 10% бора в исследуемом интервале температур растёт и достигает максимального значения (~350МПа) при температуре обжига 1800 °C, что обусловлено нулевой открытой пористостью. При температуре обжига 1850 °C наблюдается падение прочности (до ~300МПа), обусловленное рекристаллизацией зерен, что подтверждается падающим значением микротвёрдости (от 28,9ГПа до 27,2ГПа).

В исследуемом интервале концентраций бора (от 3 до 10 мас.%) при выбранных температурах материал с нулевой открытой пористостью удалось получить только при содержании бора в 10 мас. % при температуре обжига 1800 °C. Для материалов, содержащих 10 мас. % бора при увеличении температуры обжига до 1850 °C показывает уменьшение прочности (от ~350МПа до ~300МПа) и микротвёрдости (от 28,9ГПа до 27,2ГПа), что обуславливается рекристаллизацией при сохранение нулевой открытой пористости.

### Список литературы

1. Stobierski L., Gubernat A. Sintering of silicon carbide II. Effect of boron// Ceramics International. 2003. №29. p. 355–361;
2. Агеев О.А. Карбид кремния: технология, свойства, применение / Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С. Харьков: «ИСМА», 2010. с. 532;
3. Biswas K. Solid State Sintering of SiC-Ceramics// Materials Science Forum. 2009 Vol. 624. p. 71-89

УДК 546.05, 666.3-16, 535.8

Сенина М.О., Лемешев Д.О.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

**Сенина Марина Олеговна**, аспирант 2 года кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: snnmarina@rambler.ru

**Лемешев Дмитрий Олегович**, доцент года кафедры химической технологии керамики и огнеупоров  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Рассмотрены перспективы применения оптически прозрачной керамики на основе алюмомагнезиевой шпинели в различных областях. Методом соосаждения получен прекурсор шпинели. Показано влияние температуры синтеза на фазовый состав порошка  $MgAl_2O_4$ .*

**Ключевые слова:** прозрачная керамика, оптическая керамика, алюмомагнезиевая шпинель, синтез шпинели

## SYNTHESIZING OF MAGNESIUM-ALUMINATE SPINEL POWDER BY THE METHOD OF COPRECIPITATION

Senina M.O., Lemeshev D.O.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*Prospects of use optically of transparent ceramics basis of magnesium-aluminate spinel in various areas are considered. The spinel precursor was prepared by the method of coprecipitation. The influence of the synthesis temperature on the phase composition of the  $MgAl_2O_4$  powder is shown.*

**Key words:** transparent ceramics, optical ceramics, magnesium-aluminate spinel, spinel synthesis

В современной технике большим спросом пользуются материалы с повышенными физико-механическими свойствами. Разработка новых керамических материалов с заданным набором свойств как никогда актуальна и перспективна. Особое место среди керамических материалов занимает оптически прозрачная керамика, которая способна пропускать в различных областях спектра, не теряя при этом других ценных свойств. Такая керамика находит широкое применение в качестве дуговых ламп высокого давления, деталей оптических систем навигации, обтекателей ракет и др.

Особое место среди оптически прозрачных керамических материалов занимает керамика из алюмомагнезиевой шпинели  $MgAl_2O_4$  (АМШ). Оптическая керамика из АМШ представляет собой материал с исключительными механической прочностью, износостойкостью на истирание, эрозийной стойкостью, устойчивостью к одностороннему аэродинамическому удару, химической инертностью; материал механически стабилен до температуры 1250 °С (до 1500 °С при кратковременном воздействии) [1], характеризуется прозрачностью в широком спектральном диапазоне (от ультрафиолетовой (УФ) до инфракрасной (ИК) области спектра).

Свойства оптически прозрачных керамических изделий сильно зависят от состава, структуры и дисперсности порошкообразных прекурсоров, поэтому большое внимание при получении оптически прозрачных керамических материалов следует уделить синтезу исходных порошков.

Осаждение из водных растворов является наиболее производительным и простым методом, который не требует повышенных температур и давлений, органических растворителей. Также преимуществом является относительно короткое время реакции [2].

В исследовании использовались соли  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и раствор аммиака в качестве осадителя. В результате осаждения получен аморфизированный порошок с размером частиц 100-500 мкм (рис. 1), который подвергался прокаливанию при температурах от 800 до 1300 °С.

Установлено, что процесс шпинелеобразования зависит от многих факторов: дисперсности исходных компонентов, их природы и вида примесей, специально введенных добавок, условий отжига и т.д. Образование шпинели начинается при 397-497 °С.

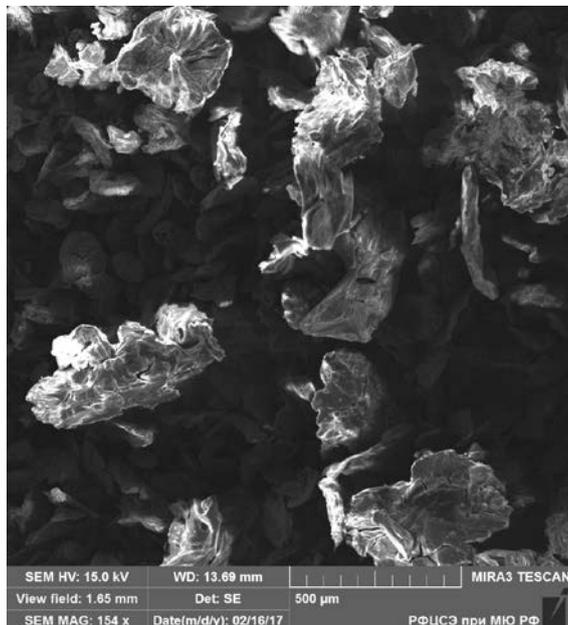


Рис. 1 – СЭМ порошка, полученного при сосаждении.

Однако, образовавшаяся шпинель находится при этом в чрезвычайно высокодисперсном, почти аморфном состоянии. Хорошая кристаллизация шпинели наблюдается при температуре синтеза 697-897 °С [3].

По данным ДТА (рис.2).можно говорить о том, что процесс шпинелеобразования в полученном нами порошке начинается при температуре 390 °С и заканчивается при 870 °С.

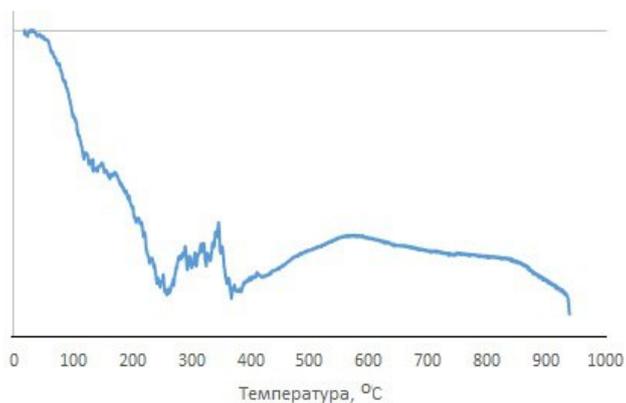


Рис.2 – Результаты ДТА порошка.

Однако данные рентгенофазового анализа, проведенного для порошков, полученных при 800 и 950 °С, позволяют сделать вывод о том, что при данных температурах образование чистой фазы алюмомагнезиальной шпинели не происходит, так как в порошке обнаруживается наличие посторонних фаз. В связи с этим целесообразным является синтез шпинели  $MgAl_2O_4$  при более высокой температуре.

Таким образом, по результатам работы показана перспектива получения порошка алюмомагниевого шпинели методом соосаждения с последующей термической обработкой порошка-прекурсора. В ходе исследования получен прекурсор алюмомагнезиальной шпинели, который может быть использован для получения прозрачной керамики.

### Список литературы

1. Шарьпин В.В., Повышение оптической прозрачности керамики  $MgAl_2O_4$  при применении двухстадийного одноосного прессования / В.В. Шарьпин, С.К. Евстропьев. // Оптический журнал. Т.83. №3. С.60-65.
2. Мамонова Д.В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: Дис. к.х.н. / СПбГУ. Санкт-Петербург. 2015. 136 с.
3. Выдрик Г.А. Прозрачная керамика / Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов. М.: Энергия. 1980. 96 с

УДК 532.785:548.523: 532.5.011

Ермоченков И.М. Дубовенко Е.В. Садовский А.П. Суханова Е.А. Корнилова А.С. Аветисов И.Х.

## ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ ВИБРИРУЮЩЕГО ТЕЛА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ

**Ермоченков Иван Максимович** аспирант, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов., e-mail [ermochenkov\\_i\\_m@mail.ru](mailto:ermochenkov_i_m@mail.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**Дубовенко Евгения Владимировна** студент магистр 1 курса кафедры химии и технологии кристаллов факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**Суханова Е.А.** к.х.н. ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**Садовский Андрей Павлович** к.х.н., Начальник отдела обработки оптических материалов ООО НТО «ИРЭ – Полус» Россия, Московская обл., г. Фрязино

**Корнилова Анна Сергеевна** студент бакалавр 4 курса кафедры «Системы обработки информации» факультета Информатики и систем управления МГТУ им. Н. Э. Баумана, Россия, Москва.

**Аветисов Игорь Христофорович** д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Химии и технологии кристаллов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Проведено моделирование процесса теплопереноса при выращивании кристаллов из жидкости, активированной аксиальными низкочастотными колебаниями погруженного в нее диска. Измерены скорости и направления потоков жидкости и определена зависимость между степенью износа острой кромки цилиндрического осциллирующего диска и эффективностью теплопереноса в жидкости под действием вибрационных потоков.*

**Ключевые слова:** аксиальные низкочастотные вибрации, АНВ, физическое моделирование.

## INFLUENCE OF THE CONFIGURATION OF THE VIBRATING BODY ON THE EFFICIENCY OF HEAT AND MASS TRANSFER IN THE LIQUID PHASE DURING THE GROWTH OF CRYSTALS

Ermochenkov Ivan Maksimovich, Dubovenko Evgeniya Vladimirovna, Sadovskiy Andrey Pavlovich<sup>1</sup>, Kornilova Anna Srgeevna<sup>2</sup>, Avetissov Igor Christophorovich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>1</sup> NTO "IRE-Polyus" - Scientific and Technical Association "IRE-Polyus", Moscow Oblast, Fryazino, Russia

<sup>2</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

*A numerical simulation and physical modeling of a vibrating disk destruction during crystal growth from liquid activated by axial vibrational control (AVC) technique was carried out. The velocities and directions of fluid flows were measured and the dependence between the rounding radius of the sharp edge and the efficiency of heat and mass transfer was determined.*

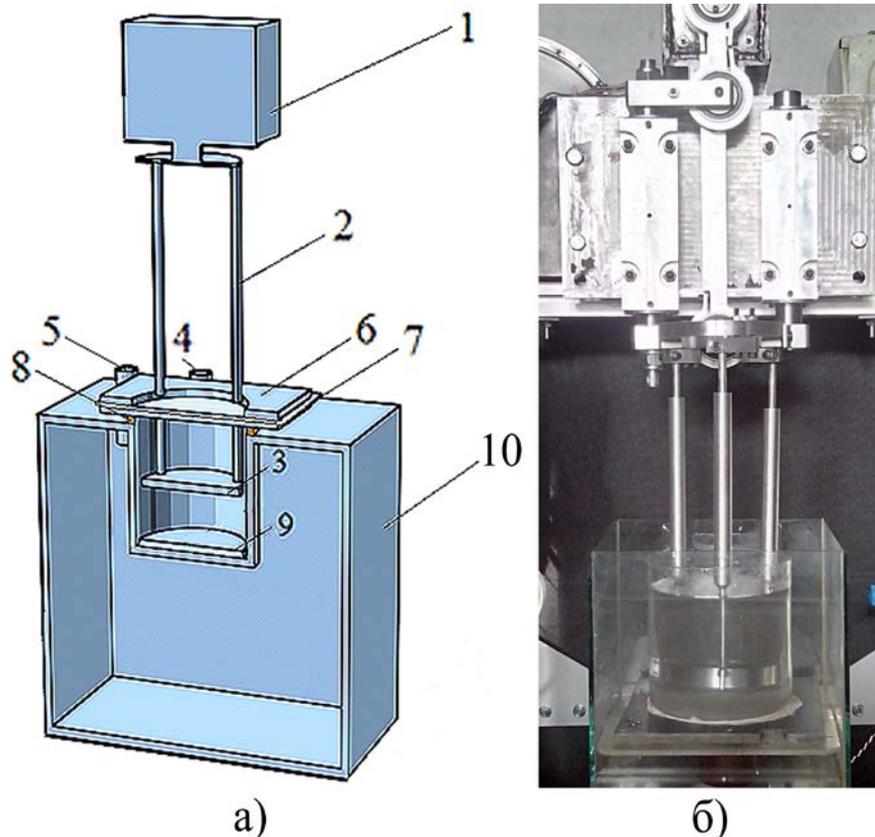
**Key words:** low-frequency vibrations, axial vibrational control, mass-transfer

Применение техники аксиальных низкочастотных вибраций (АНВ) при выращивании кристаллов разнообразных химических соединений обладает целым рядом достоинств, главное из которых повышение объемной скорости роста при сохранении или даже улучшении структурного качества выращиваемых кристаллов [1,2]. Теоретическая основа метода АНВ хорошо разработана [3]. Показано, что при низкочастотных (10-50 Гц) гармонических колебаниях в жидкости тела происходит трансформация механической колебательной энергии в энергию вязкой

диссипации слоев жидкости. При этом максимальная энергия вязкой диссипации наблюдается на острых (не скругленных) кромках вибрирующего тела. По величине эта энергия сопоставима с энергией связи кластеров в структурированной жидкости. При АНВ воздействии кластеры в жидкой фазе разрушаются [4], что приводит к изменению компонентного состава жидкой фазы, а, следовательно, и к изменению термодинамических характеристик всей ростовой системы.

Для успешного продвижения техники АНВ в промышленные процессы выращивания кристаллов надо решить целый ряд технических проблем. Одна из таких проблем – износ острой кромки вибрирующего тела, который приводит к ее разрушению и снижению эффективности вибрационного воздействия. В настоящей работе мы исследовали взаимосвязь между степенью эрозии острой кромки вибрирующего диска и снижением эффективности АНВ воздействия на жидкую фазу.

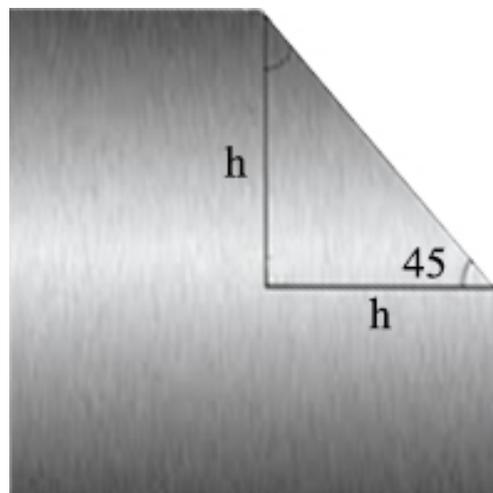
Исследования проводили на установке, схема конструкции которой представлена на Рис. 1. Вибрирующее тело представляло собой цилиндрический диск толщиной 20 мм, изготовленный из алюминия. В качестве модельной среды мы использовали водно-глицериновую смесь с вязкостью 1000 сПз. Для визуализации потоков в жидкости использовали полимерные сферические частицы, плотность которых была близка к плотности раствора.



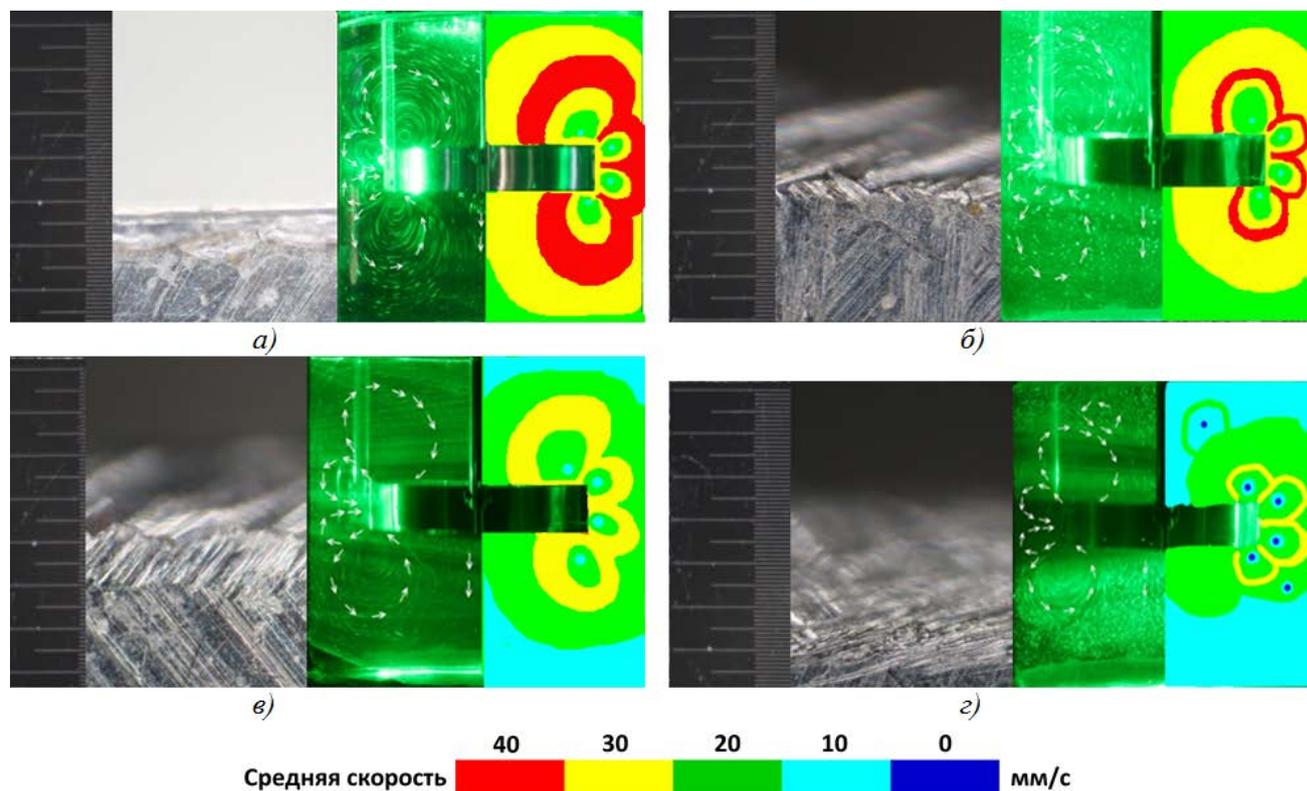
**Рис. 1** Схема (а) и фотография (б) установки для физического моделирования: 1 – вибраторный модуль, 2 – направляющие, угол между которыми -  $120^\circ$ , 3 – вибрирующее тело – диск, 4 – отверстия для подачи и забора воды из термостата, 5 – отверстие для термометра, 6 – крышка, 7 – мембрана из полиэтилентерефталата, 8 – резиновая прокладка, 9 – затравкодержатель, 10 – кристаллизатор, б) Внешний вид модельной установки.

Для измерения скоростей и направлений потоков, перпендикулярно линии съемки был установлен лазерный построитель плоскостей. Частота и амплитуда вибрационного воздействия составляли 15 Гц и 2 мм, соответственно. Съемку производили цифровой фотокамерой Canon 450 EOS со временем экспозиции кадра 10 секунд. Для симуляции процесса износа производилось поэтапное стачивание кромки под углом  $45^\circ$  к плоскости диска. Степень износа вибрирующего диска определялась параметром  $h$  (Рис. 2).

В качестве исходного вибрирующего тела использовали цилиндрический диск с радиусом скругления кромки менее 20 мкм Рис. 3., который ступенчато увеличивали до 250, 300 и 400 мкм, соответственно.



**Рис. 2** К определению параметра  $h$



**Рис. 3** Микрофотография цилиндрической кромки диска (левая часть рисунков) и распределение средней скорости потоков в пространстве (правая часть рисунков) при осцилляции диска с частотой 15 Гц и амплитудой 2 мм при радиусе скругления цилиндрической кромки диска  $< 20 \mu\text{м}</math> (а);  $250 \mu\text{м}</math> (б);  $300 \mu\text{м}</math> (в);  $400 \mu\text{м}</math> (г).$$$$

Было показано, что при изменении состояния кромки от первоначального ( $h < 20 \mu\text{м}</math>) до конечного ( $h = 400 \mu\text{м}</math>) (Рис. 3), происходит снижение средней скорости движения потоков жидкости на 50 – 60 %, при одновременном снижении глубины эффективного перемешивания на 20 – 30%.$$

Таким образом, можно утверждать, что даже незначительный износ вибрирующего тела вносит существенные изменения в режим теплопереноса в процессе выращивания кристаллов из жидкой фазы. Из этого можно сделать вывод, что скорость разрушения кромки является важным технологическим параметром, и должна учитываться как в процессе подбора материала диска, так и при определении оптимальных вибрационных режимов.

#### Список литературы

1. O. Barinova et al.  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  crystal growth from solution activated by low-frequency vibrations //Journal of Crystal Growth. – 2016.
2. I.Ch. Avetissov et al. Simulation and crystal growth of CdTe by axial vibration control technique in Bridgman configuration //Journal of Crystal Growth. – 2011.
3. I.Ch. Avetissov et al. Thermodynamic features of Axial Vibrational Control technique for crystal growth from the melt // CrystEngComm. – 2013.
4. A. Sadovskiy et al. Axial vibration control of melt structure of sodium nitrate in crystal growth process //Journal of Crystal Growth. – 2015.

УДК 004.9

Найденова Н.С.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ CALS-ТЕХНОЛОГИЙ НА ПРИМЕРЕ ТОПЛИВО-ЗАПРАВОЧНОГО КОМПЛЕКСА

**Найденова Надежда Сергеевна**, магистрант 1 курса факультета Инженерной химии (ФИХ);

e-mail: nnaaydenova94@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*На сегодняшний день высок уровень конкуренции. CALS-технологии – это технологии, обеспечивающие информационную поддержку на каждом этапе производства изделий или оказания услуги. Эти технологии вбирает в себя система PDM (Product Data Management), которая обеспечивает полноту, целостность и актуальность информации об изделии, и доступность ее для всех участников жизненного цикла изделия или услуги в соответствии с имеющимися у них правами. В статье приведен пример применения этой программы на предприятии топливо-заправочного комплекса аэропорта.*

**Ключевые слова:** CALS-технологии, PDM-система, программный комплекс PDM STEP Suite, оказание услуги, производство изделий, жизненный цикл.

## POSSIBILITIES OF APPLICATION OF CALS-TECHNOLOGIES ON THE EXAMPLE OF THE FUEL-FILLING COMPLEX

Naydenova N.S.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*To date, the level of competition is high. CALS-technologies are technologies that provide information support at every stage of product manufacturing or service provision. These technologies incorporate the PDM (Product Data Management) system, which ensures the completeness, integrity and relevance of information about the product and its availability to all participants in the life cycle of the product or service in accordance with their rights. The article gives an example of the application of this program at the enterprise of the fuel-filling complex of the airport.*

**Keywords:** CALS-technologies, PDM-system, software complex of PDM STEP Suite, service delivery, production of products, life cycle.

На сегодняшний день высокий уровень конкуренции, связанный с развитием современной мировой экономики, заставляет предприятия задумываться над вопросами экономии ресурсов. Причем в данном случае рассматриваются все виды ресурсов, задействованных в производстве или оказание услуги: материальные, интеллектуальные, информационные и временные. Экономия ресурсов, привлекаемых для реализации конкретного проекта, программы или услуги, предполагает ускорение действий, снижение затрат и создание условий для более тесной кооперации поставщиков, производителей и потребителей.

Большое значение для решения данных проблем играют информационные технологии. Ещё в 90-х годах прошлого века было стремление объединить кооперации с информационными ресурсами, необходимыми для создания предприятия, и современные методы использования информации. Вид всех информационных технологий, которые необходимы для безбумажной информационной поддержки на каждом этапе производства изделий или оказания услуги, и называют CALS-технологиями (Continuous Acquisition and Life cycle Support - непрерывная информационная поддержка поставок и жизненного цикла).

CALS-технологии – это информационные и прикладные формализованные технологии,

обеспечивающие создание и функционирование самой системы, при этом обеспечивается оптимизация процесса и интеграция участников.

К основной технологии CALS относят технологию анализа и реинжиниринга бизнес процесса, которая направлена на реструктуризацию и повышение эффективности предприятия. С помощью технологии представления данных об изделии в электронном виде CALS позволяет осуществлять автоматизацию сбора и формирования данных. Интеграции данных об изделии возможны на основе единого интерфейса представления.

Все эти технологии вбирает в себя система PDM (Product Data Management). Цель PDM-системы — обеспечение полноты, целостности и актуальности информации об изделии (услуге) и доступность ее для всех участников жизненного цикла изделия (услуги) в соответствии с имеющимися у них правами.

При организации совместной работы различных служб предприятия, использующих разные системы автоматизации, встает вопрос об их информационной совместимости. Для его решения PDM-система должна поддерживать нейтральную модель данных, пригодную для представления разнообразных данных об изделии. В качестве такой модели в настоящее время выступает международный CALS-стандарт: ISO 10303 — STEP (ГОСТ Р ИСО 10303) [1].

Используя методологию стандарта STEP и требования к функциональности PDM-системы, НИЦ CALS-технологий «Прикладная логистика» разработал программный комплекс PDM STEP Suite (PSS).

Система PSS может хранить данные, необходимые для подготовки электронных публикаций (интерактивных электронных технических руководств на изделие), и взаимодействовать с системой автоматизированной подготовки электронных руководств. Данные могут попадать в систему различными способами – вводиться вручную или передаваться автоматизированными системами. Аналогично может происходить извлечение и использование данных: от диалогового доступа к данным и визуального просмотра до автоматического отбора при помощи прикладных программных систем в задачах материально-технического снабжения, планирования и т.д. [1].

Рассмотрим возможности внедрения CALS-технологий на примере топливо-заправочного комплекса аэропорта (далее ТЗК). ТЗК осуществляет функции по авиатопливообеспечению воздушных судов в аэропортах. Главной задачей такого комплекса является обеспечение воздушных судов кондиционным авиационным топливом, а так же соответствующими специальными жидкостями.

В состав ТЗК входят достаточно большое количество отделов. Причем информация о полной организационной структуре комплекса охраняется коммерческой тайной. Поэтому возможности применения и функционирования программы покажем на примере работы двух отделов и руководства.

В структуре любого ТЗК имеются 2 отдела (лаборатория горюче-смазочных материалов и отдел снабжения и логистики), находящиеся в прямом подчинении генеральному директору и относящиеся к основному производственному циклу предприятия.

Работу лаборатории горюче-смазочных материалов (далее лаборатория ГСМ) организует начальник лаборатории, действующий в соответствии с должностной инструкцией, предусматривающей следующие основные компетентности:

- Планирование и организация работы лаборатории ГСМ, обеспечение выполнения планов и заданий.
- Распределение задач и функций между работниками лаборатории ГСМ, контроль их работы.
- Знание методов контроля качества авиационных горюче-смазочных материалов (далее авиаГСМ).
- Организация проведения ежеквартального внутрилабораторного контроля воспроизводимости и сходимости результатов анализов между работниками лаборатории ГСМ.
- Соблюдение и контроль соблюдения работниками лаборатории ГСМ требований авиационной безопасности и правил пропускного и внутри объектового режима.
- Организация работы лаборатории ГСМ по созданию безопасных и здоровых условий

труда, соблюдения требований правовых актов и нормативных документов по охране труда, пожарной безопасности.

В штатном расписании предприятия определен численный состав отдела. Квалификационными требованиями к персоналу предусмотрено наличие специального образования исполнителей в области авиатопливообеспечения.

Обязанности исполнителей по отделу предусматривают приём проб и образцов для проведения анализов и испытаний, выполнение анализов и испытаний по определению химического состава и основных свойств авиаГСМ в соответствии с требованиями стандартов и технических условий, оформление необходимого комплекта документов.

Работу отдела снабжения и логистики организует начальник данного отдела, действующий в соответствии с должностной инструкцией, предусматривающей следующие основные компетентности:

- Организация, координация и управление логистическими процессами.
- Управление жизненным циклом услуги.
- Управление логистическим персоналом и персоналом склада.
- Формирование бюджета отдела.
- Анализ затрат на логистику и снабжение.
- Планирование поставки, выбор видов транспорта, анализ результатов перевозки.
- Организация процесса обеспечения сырьем, материалами, товарами, инструментом, спецодеждой, хозяйственным инвентарем и т.д.
- Организация оперативного учета снабженческих операций.

В штатном расписании предприятия определен численный состав отдела. Квалификационными требованиями к персоналу предусмотрено наличие специального образования исполнителей и знаний в области логистики и организации складского хозяйства.

Обязанности исполнителей по отделу предусматривают координацию работы по проектированию логистических систем и внедрению их на предприятии; организацию складской деятельности; определение видов складского оборудования и расчет его оптимального количества; расчёт затрат на складскую деятельность и поставок определенного количества авиаГСМ.

Весь производственный процесс, демонстрирующий слаженную работу предприятия и предоставления услуг, представлен на рисунках 1 и 2. Технологические процессы, содержащиеся на рисунках 1,2, выполнены в программе PDM STEP Suite (PSS).

На рисунке 1 представлен процесс поставки авиаГСМ, предусматривающий этапы от выпуска авиаГСМ заводом изготовителем до приема складом ТЗК.

С момента поступления на склад авиаГСМ проходит основные стадии, представленные на рисунке 2.

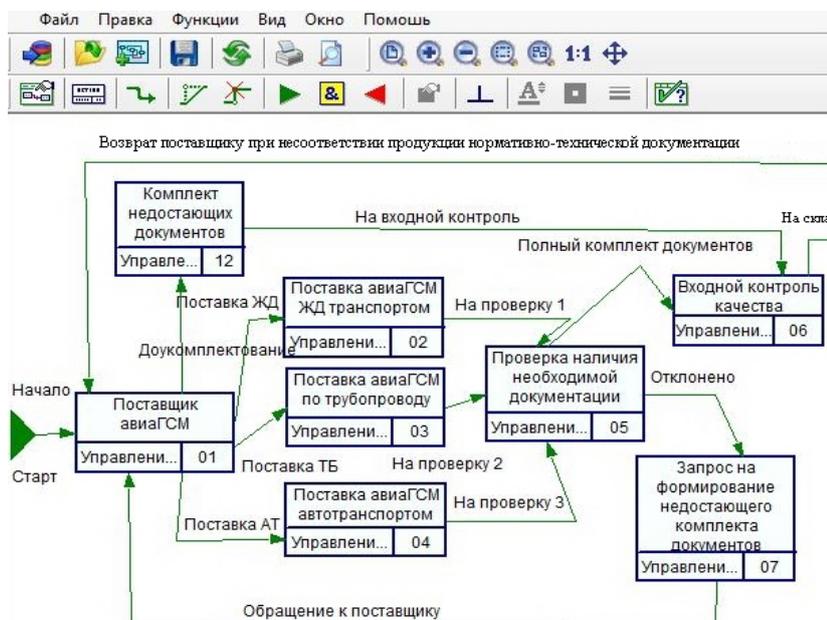


Рис.1. Поставка авиаГСМ на склад

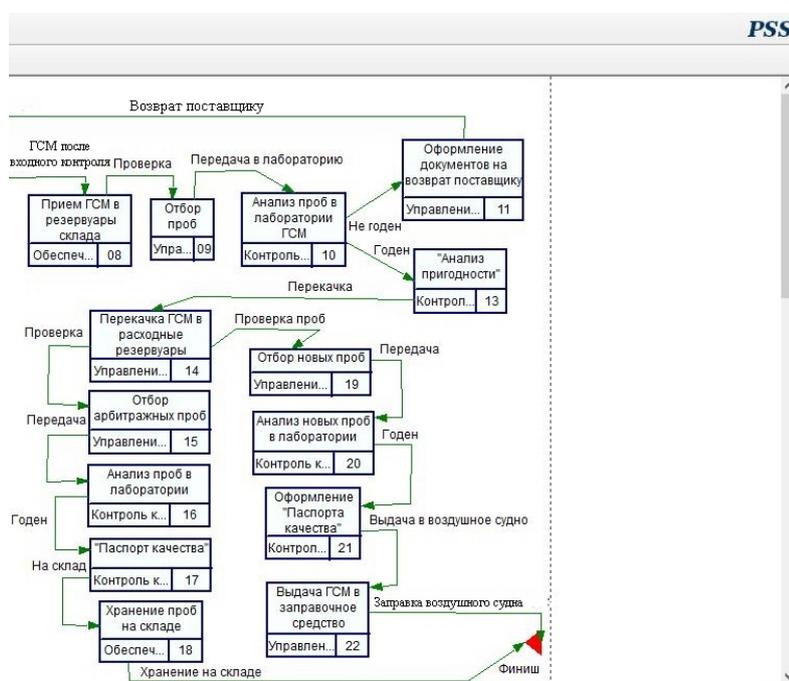


Рис.2. Реализация авиаГСМ с момента поступления на склад

Как видно из схем, лаборатория ГСМ и отдел снабжения и логистики тесно взаимодействуют друг с другом, обеспечивая своевременный контроль качества, поступающих авиаГСМ, и выдачу их на заправку.

Таким образом, система PDM STEP Suite позволяет предприятию сделать возможным использование однажды созданной информации на последующих стадиях жизненного цикла изделия или услуги. Благодаря использованию данной программы повышается конкурентоспособность изготавливаемых изделий или оказанных услуг за счет высокоэффективного управления, обеспечения всем необходимым участников процесса производства, поставки и эксплуатации оборудования, а также

участников процесса оказания услуг. Использование программы PDM STEP Suite на примере ТЗК позволит комплексу оптимизировать свою работу, снизить время на проверку наличия необходимой документации при поставках авиаГСМ, ускорить процесс оформления «Паспорта качества» на авиаГСМ, генеральному директору позволит непосредственно отслеживать все действия отделов в реальном времени и вносить необходимые коррективы.

#### Список литературы

1. Официальный сайт НИЦ «Прикладная Логистика» [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://cals.ru/products/pss> (дата обращения: 26.03.2017).

УДК 371.69:004.3

Лисова Н.С., Глебов М.Б.

## ОЧИСТКА ХЛОРОФОРМА-СЫРЦА МЕТОДАМИ РЕКТИФИКАЦИИ И ХЕМОРЕКТИФИКАЦИИ

**Лисова Наталья Сергеевна**, студентка 2 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Глебов Михаил Борисович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва. e-mail: glebov@muctr.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В работе рассмотрен способ получения хлороформа высокой степени очистки, необходимого в различных отраслях промышленности из хлороформа-сырца при помощи хеморектификации. Проведен расчет кинетических констант реакций по проведенным опытам. Рассматриваются зависимости концентраций примесей на выходе из колонны от параметров работы колонны, выявляются особенности способа очистки.*

**Ключевые слова:** способ очистки хлороформа, хеморектификация, хлороформ.

## CRUDE CHLOROFORM PURIFICATION WITH CHEMICAL RECTIFICATION METHOD

Lisova Natalia Sergeevna, Glebov Mikhail Borisovich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*This work is about a method for obtaining high purity chloroform, needed in various industries from chloroform-crude by means of chemorectification, is considered. The kinetic constants of the reactions were calculated from the experiments performed. The dependences of the impurity concentrations at the outlet from the column on the parameters of the column operation are considered, and the drawbacks of the purification method are revealed.*

**Key words:** a method for purifying chloroform, chemorectification, chloroform.

Многие отрасли промышленности, медицины нуждаются в хлороформе, однако для использования неприменим хлороформ-сырец, требуется хлороформ высокой степени очистки. Существуют способы получения хлороформа, которые применяются в настоящее время на химических предприятиях, такие как хлорирование метана, например, но при использовании последнего образуется ряд примесей, загрязняющих необходимый целевой продукт [1]. Большинство образующихся примесей не сложно отделить от основного продукта, однако несколько побочных продуктов обладают близкими температурами кипения по отношению к хлороформу, что создает сложности при очистке хлороформа от них.

В настоящее время близко кипящие компоненты разделяют при помощи таких способов как перегонка с водяным паром, ректификация [2] (азеотропная, солевая, экстрактивная). Известен ряд методов, используемых для очистки хлороформа: химический метод очистки хлорметанов, обработка смесью воздуха и газообразного серного ангидрида, очистка за счет хлорирования, экстрактивная ректификация и другие способы. Однако приведенные методы трудоемкие или же требуют больших расходов реагентов, при этом они не удовлетворяют необходимой степени очистки хлороформа-сырца. Таким образом, актуальна проблема поиска более выгодных альтернативных способов и методов очистки хлороформа-сырца от близко кипящих примесей.

В российской промышленности хлороформ получают, как правило при помощи газофазного

термического хлорирования природного газа, причем в этом методе хлороформ является побочным продуктом, а основным – метилхлорид [3]. Провести хлорирование получив лишь одну хлорпроизводную метана практически невозможно, что объясняется наличием в метане его гомологов, которые тоже участвуют в последовательно-параллельных реакциях хлорирования, тепломеризации, олигомеризации, гидрохлорирования.

Хлороформ имеет температуру кипения 61°C, при этом среди примесей содержатся две, обладающие температурами кипения 60 и 57,3°C - цис-1,2-дихлорэтилен и 1,1-дихлорэтан соответственно. Эти примеси сложно отделить при помощи обычной ректификации, целесообразно проводить хеморектификацию.

Процесс хеморектификации был смоделирован в пакете Unisim R440. Схема ректификационной колонны, входящих в нее и выходящих потоков представлена на рисунке 1.

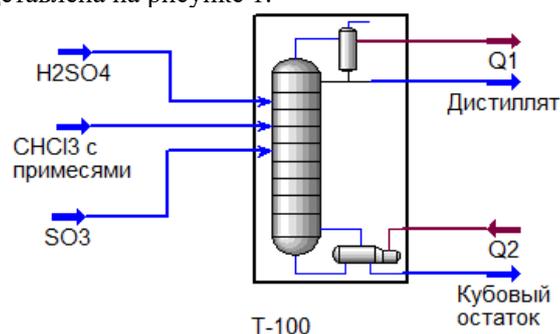
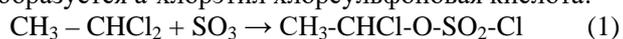


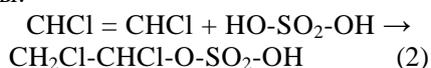
Рис.1. Схема очистки хлороформа-сырца от примесей хеморектификацией.

В ходе хеморектификации в колонне протекают следующие 2 реакции (1 – 2):

1) 1,1-дихлорэтан с серным ангидридом, образуется а-хлорэтил хлорсульфоновая кислота:



2) серная кислота с цис-дихлорэтиленом с образованием дихлорэтанового эфира серной кислоты:



Предприятием «Химпром» был проведен ряд опытов по химической очистке хлороформа. Из ряда опытов было выбрано 2 опыта с аналогичными начальными условиями. Поиск кинетических констант реакций осуществлялся из экспериментальных данных путем построения зависимостей, приведенных на рисунке 2.

После оценки кинетических констант проводился расчет ректификационной колонны. Колонна содержит 50 тарелок, питания подается на 3 и 25 тарелку (рис.1). Пример расчета (составы и расход потоков питания) приведен в таблице 2. В качестве термодинамического пакета была использована модель NRTL (параметры взаимодействия  $A_{ij}$  для модели активности рассчитаны по UNIFAC VLE при 60°C). Флегмовое число принималось равным 2,00, расход дистиллята 2,00 кмоль/ч. Результаты моделирования показаны в таблице 3.

В соответствии с уравнением Аррениуса, рассчитанные константы приведены в таблице 1.

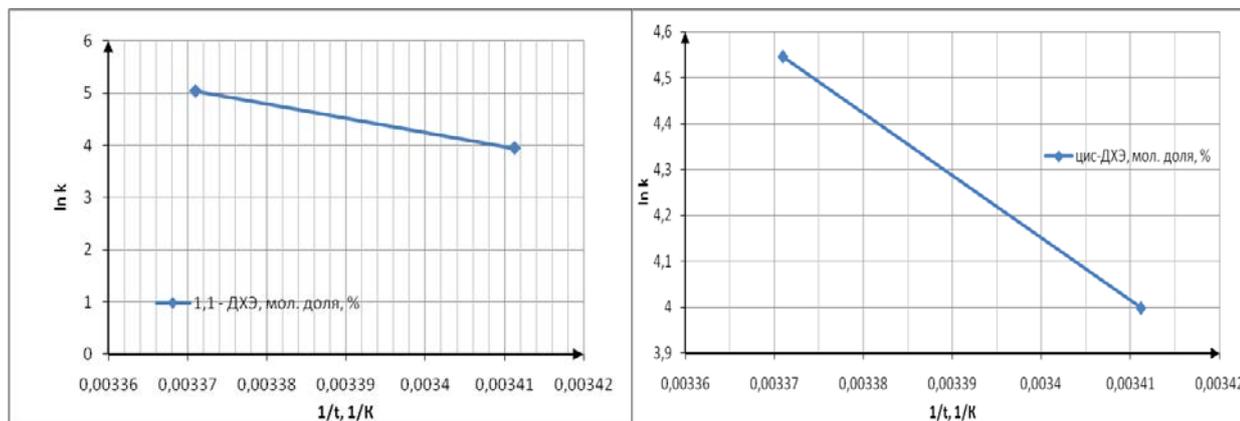


Рис.2. Зависимость логарифма константы от обратной температуры для 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена.

Таблица 1. Кинетические константы.

Расчитанные константы	tg Alpha	ln k0	E, Дж/(моль А, 1/мин
1 стадия	14900,319	54,77422	135391,72
2 стадия	6317,7026	25,54942	64264,06

Таблица 2. Составы расход потоков питания inlet, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и SO<sub>3</sub>.

	CHCl <sub>3</sub> с примесями, мол. доли	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мол. доли	SO <sub>3</sub> , мол. доли
Расход потока (кмоль/ч)	13,9000	1,0000	1,0000
Хлороформ	0,9826	0,0000	0,0000
1,1-дихлорэтан	0,0128	0,0000	0,0000
А-хлорэтил хлорсульфоновая кислота	0,0000	0,0000	0,0000
SO <sub>3</sub>	0,0000	0,0000	1,0000
Цис-дихлорэтилен	0,0047	0,0000	0,0000
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0000	1,0000	0,0000
Дихлорэтановый эфир серной кислоты	0,0000	0,0000	0,0000

Таблица 3. Составы и расход дистиллята и кубового остатка.

	Дистиллят, мол. доли	Кубовый остаток, мол. доли
Расход потока (кмоль/ч)	2,0000	13,6577
Хлороформ	0,7144	0,8954
1,1-дихлорэтан	0,0000	0,0000
А-хлорэтил хлорсульфоновая кислота	0,0000	0,0130
SO <sub>3</sub>	0,2856	0,0184
Цис-дихлорэтилен	0,0000	0,0000
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0000	0,0685
Дихлорэтановый эфир серной кислоты	0,0000	0,0048

В работе исследовались зависимости концентрации продуктов двух реакций в кубовом продукте от расхода дистиллята (рис. 3).

При исследовании влияния флегмового числа на концентрации хлорсульфоновой кислоты и дихлорэтанового эфира серной кислоты в продуктах было установлено, что зависимость отсутствует, что объясняется их высокими температурами кипения.

Зависимости концентрации  $\text{SO}_3$  в дистилляте и кубе показаны на рисунке 4. Видно, что при

флегмовом числе равном 4 и выше,  $\text{SO}_3$  полностью попадает в дистиллят. Таким образом, для разделения целесообразно использовать наименьшее флегмовое число, равное 4.

Было установлено, что концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не зависит от флегмового числа, так как температура кипения этого соединения составляет  $337^\circ\text{C}$ . Концентрация в кубовом остатке постоянна и составляет 0,06845 мольных долей.

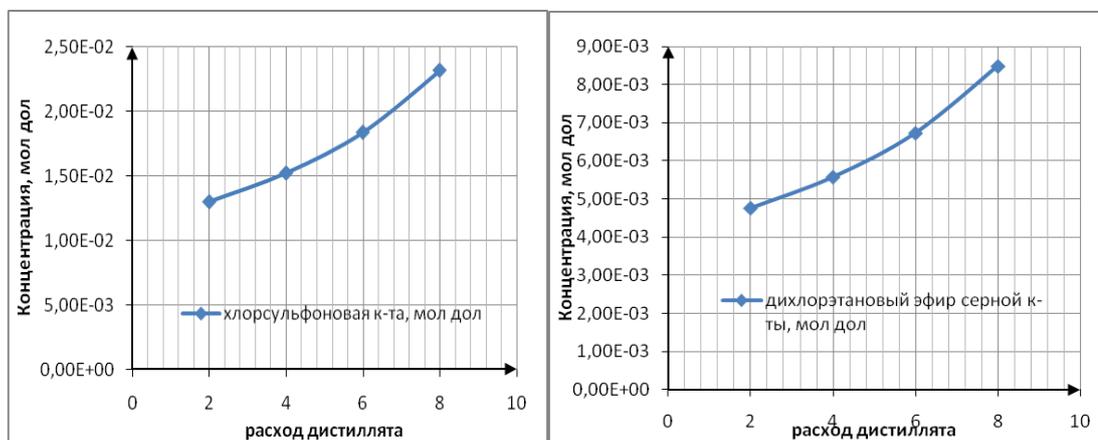


Рис.3. Зависимость концентрации хлорсульфоновой кислоты и дихлорэтанового эфира серной кислоты от расхода дистиллята в кубовом остатке.

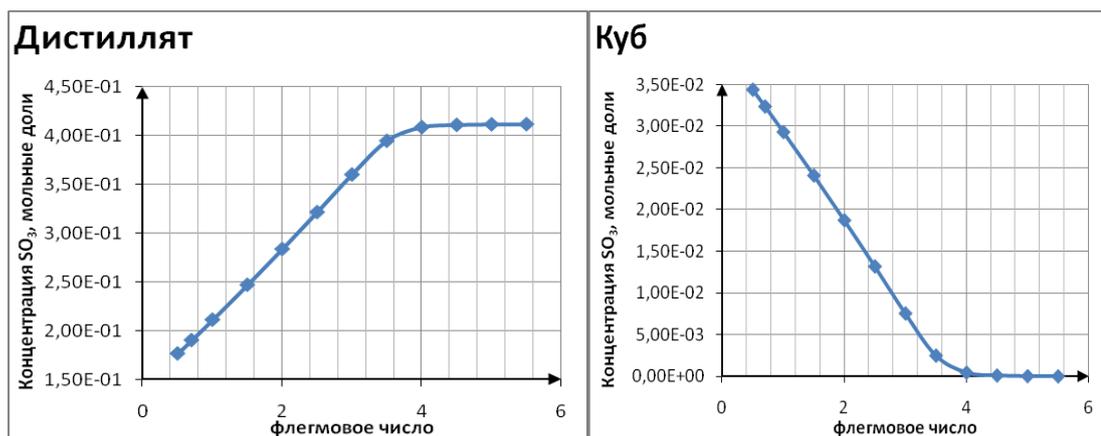


Рис.4. Зависимость концентрации  $\text{SO}_3$  в дистилляте и кубовом остатке от флегмового числа.

Таким образом, расчеты показали, что в настоящее время хеморектификация является наиболее эффективным методом для очистки хлороформа от трудноотделимых близкокипящих примесей.

#### Список литературы

1. Хитров Н. В. Разработка ресурсосберегающего процесса очистки хлороформа от примесей экстрактивной ректификацией // дисс.

... канд. техн. наук. – М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. – 4 с.

2. Лисова Н. С., Глебов М. Б. Очистка хлороформа-сырца методами ректификации и хеморектификации // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXX. – С. 119.

3. Ошин Л. А. Промышленные хлорорганические продукты. М., Химия, 1978 – с.26-35.3. Решетов С.А. Ионные жидкости как разделяющие агенты: дис. канд. техн. наук. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2010. 25 с.

УДК 661.683.3:67.08 66

Аунг Хтут Тху, Захаров А. И.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Аунг Хтут Тху, аспирант с кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.  
e-mail: [aunghtutthu1991@gmail.com](mailto:aunghtutthu1991@gmail.com)

Захаров А. И., к.т.н., заведующий кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, Д. 20

*Шелуха риса, представляющая собой сельскохозяйственные отходы, может быть превращена в ценный материал – оксид кремния (кремнезем), который находит различное промышленное применение. Работа посвящена получению жидкого стекла (раствора силиката натрия) из золы рисовой шелухи автоклавным способом. Приведены характеристики полученных жидких стекол.*

**Ключевые слова:** рисовая шелуха; диоксид кремния; силикат натрия; жидкое стекло.

## OBTAINING LIQUID GLASS FROM RICE HUSK

Aung Htut Thu, Zakharov. A.I

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*Rice husk, which is agricultural waste, can be converted into a valuable product in the form of silica, used for various industrial applications. The paper shows that the liquid glass obtained by the interaction of rice husk ash and sodium hydroxide solution in an autoclave. Investigated the process parameters of time, temperature and composition of the reaction the reaction mixture (expressed in terms of molar ratios NaOH/SiO<sub>2</sub> solution and H<sub>2</sub>O / SiO<sub>2</sub> from) and the results showed that the production of water glass rice husk.*

**Key words:** rice husk; silicon dioxide; sodium silicate; liquid glass.

Содержание кремния в шелухе риса зависит от климата, состава почвы и вида риса. Растения поглощают кремний в форме растворимой кремниевой кислоты Si(OH)<sub>4</sub> из окружающей почвы. После того, как кремниевая кислота поглощается, она транспортируется по стеблям (соломе) к листьям и соцветиям риса. Самую высокую концентрацию кремнезема определяют во внешнем слое эпидермиса (шелухе риса). Содержание кремнезема в шелухе достигает 20 %,

в ее золе – 90 %. Ранее были проведены исследования по использованию рисовой шелухи в качестве сырья для синтеза ряда соединений кремния, включая диоксид кремния [1-3].

Целью работы являлось получение раствора силиката натрия с использованием в качестве источника диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) золы рисовой шелухи. Получение диоксида кремния из рисовой шелухи осуществляли по схеме, приведенной на рис 1.

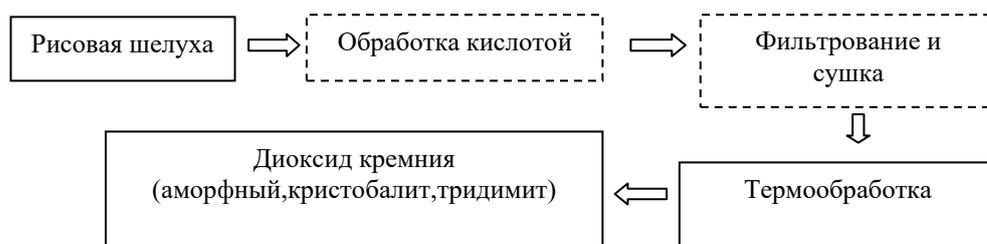


Рис. 1. Схема получения диоксида кремния из рисовой шелухи.  
Пунктиром показаны необязательные стадии.

В качестве исходного сырья в работе были использованы шелуха риса из Вьетнама и гидроксид натрия марки «Ч». Для получения диоксида кремния рисовую шелуху, подвергали сжиганию печи электросопротивления с нагревателями из металлических сплавов при температурах от 600 °С до 800 °С. Выдержка при максимальной температуре составляла 4-6 часов [4-6].

Для определения температуры полного сгорания рисовой шелухи проводили дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) с использованием приборов марки QD-1500 «Paulik-Paulik-Erdey» (интервал температур 25-1000 оС со скоростью нагрева 10 оС/мин) и «DSC NETZSCH» (интервал температур 25-1000 оС со скоростью нагрева 10 оС/мин) соответственно. Результаты измерений показаны на рис. 2.

ДТА проводили в открытом тигле, ДСК – в тигле, закрытом крышкой. Температурные диапазоны экзотермических эффектов и потерь массы значительно отличаются, что иллюстрирует необходимость обеспечения свободного доступа воздуха к образцу для получения кремнезема без остаточного содержания углерода.

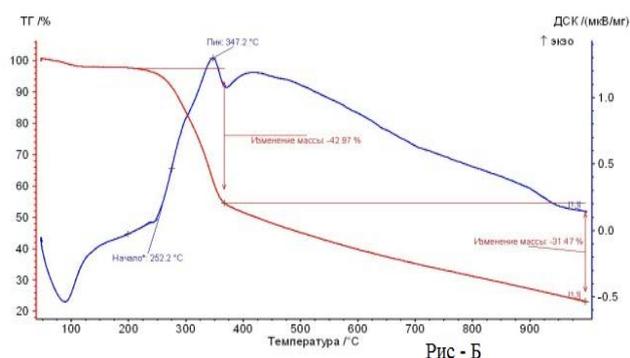
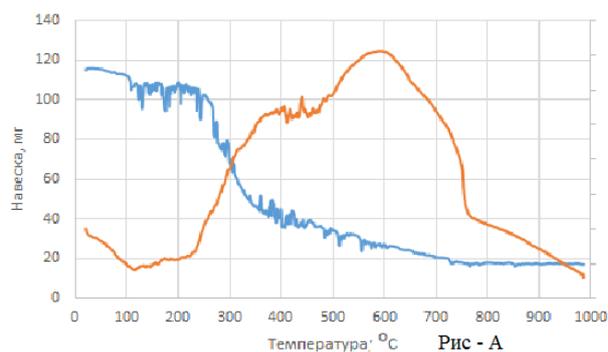


Рис. 2. Результаты дифференциально-термического анализа (А) и дифференциально-сканирующей калориметрии (Б) рисовой шелухи

Полученную золу рисовой шелухи изучали способом сканирующей электронной микроскопии совмещенной с элементным анализом. Определения

проводили на микроскопе JSM 6510LV □JEOL в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева. Изображения частиц золы и спектра ее химического состава приведены на рис.3.

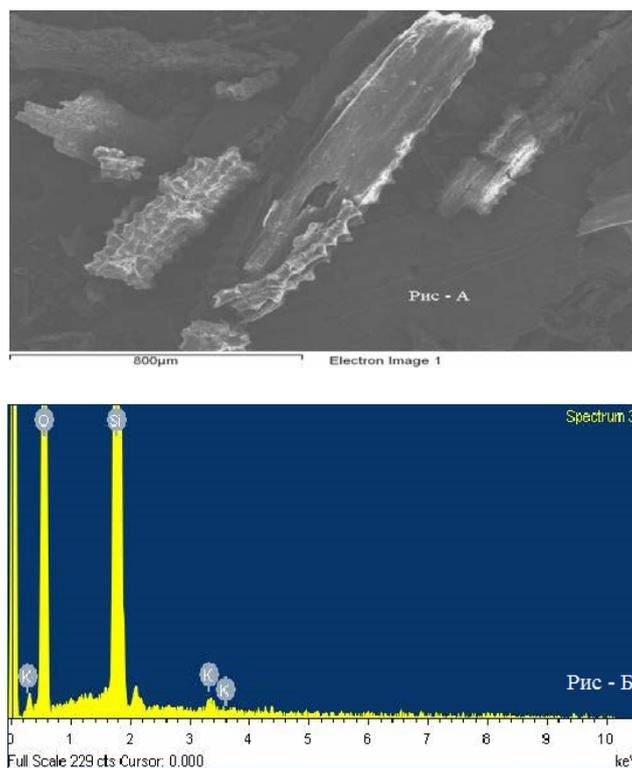


Рис. 3. Частицы золы рисовой шелухи (А) и спектр ее химического состава (Б)

Синтез силиката натрия проводили из смеси золы рисовой шелухи и водного раствора гидроксида натрия в различном соотношении для достижения силикатного модуля (молярного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) от 2 до 3,5.

Синтез проводили в автоклаве при температурах 170-180 оС и давлении 7,5-8 бар в течение 6-8 час. При синтезе происходила следующая реакция:



После остывания автоклава образцы фильтровали и получили вязкий, прозрачный раствор силиката натрия.

Далее измеряли и рассчитывали некоторые характеристики, которые сравнивали с нормативными. Результаты представлены в таблице. Характеристики полученных стекол в целом соответствовали характеристикам общеприменимых стекол [7] и ГОСТ 13078-81[8].

Таблица. Некоторые характеристики синтезированных образцов жидкого стекла (раствора силиката натрия) и их сравнение с нормативными

Описание показателя	Нормативные характеристики жидкого стекла	Результаты синтеза			
		прозрачны й	прозрачны й	прозрачны й	прозрачны й
Внешний вид	желтого на серый густой жидкости				
Массовая доля диоксида кремния, %	19,3 – 29,5	19,9	21,3	22,8	24,4
Массовая доля оксида натрия, %	7,2 – 11,9	10,1	9,2	8,2	7,6
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,26 – 1,45	1,30	1,32	1,38	1,35
Силикатные модули	2,3 – 3,4	2,1	2,4	3,0	3,4
Расчет/образ		2,0/2,1	2,5/2,4	3,0/3,0	3,5/3,4

В результате проведенной работы были изучены условия получения диоксида кремния из рисовой шелухи и с его участием синтезированы жидкие стекла, соответствующие используемым в промышленности.

#### Список литературы

1. Patent US № 3451944A, Rice hull method, apparatus and product // [URL:http://www.google.ru/patents/US3451944](http://www.google.ru/patents/US3451944) (дата обращения:21.03.2017).
2. Патент России №2106304/C01B33/32-Alkali metal silicates, The method of obtaining water-soluble silicate from rice husk ash // [URL: http://russianpatents.com/patent/210/2106304.html](http://russianpatents.com/patent/210/2106304.html) (дата обращения:25.02.2017).
3. Edson L.F., Leonardo H.O., Sérgio L.J., Conversion of Rice Hull Ash into Soluble Sodium Silicate //Santa Maria University,RS97105-900, Brazil, Mat. Res. vol.9 no.3 São Carlos July/Sept.

2006, URL: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392006000300014> (дата обращения:18.03.2017).

4. Airoli, Navi Mumbai, Extraction of Silica from Rice Husk// Datta Meghe College of Engineering, Maharashtra, (India), [URL:http://www.ijerd.com/paper/vol12-issue3/Version-2/H12326974.pdf](http://www.ijerd.com/paper/vol12-issue3/Version-2/H12326974.pdf) (дата обращения:12.03.2017).

5. Kalapathya U., Proctor A., Shultz J., A simple method for production of pure silica from rice hull ash // Arkansas University, USA, 2 September 1999, URL: <https://www.researchgate.net/publication/222567714> (дата обращения:08.03.2017).

6. Ефименко С.С., Соколов Б.А., Способ получения жидкого стекла из силиката натрия // "National Research University" MEI, IPC:C01B33/32 (RU), 20/10/2013.

7.СТЕКЛО НАТРИЕВОЕ ЖИДКОЕ <http://tdbkh.ru/products/138> (дата обращения:18.03.2017).

8. Liquid glass specifications, Sodium silicate solute, URL:<http://www.gosthelp.ru/text/gost1307881steklonatrievo.html> (дата обращения:18.02.2017).

УДК 546.05;546.72+546.74

Субчева А.Н., Субчева Е.Н., Аверина Ю.М.

## НАНЕСЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ НА РЕЖУЩИЕ ХИРУРГИЧЕСКИЕ ИНСТРУМЕНТЫ МЕТОДОМ CVD

Субчева Анна Николаевна, магистр кафедры защиты от коррозии металлов;

Субчева Елена Николаевна, ведущий инженер

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., доцент кафедры

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Минуская площадь, дом 9

*В работе, для снижения шероховатости поверхности и увеличения остроты режущей кромки, на поверхность режущих хирургических инструментов (скальпелей) осаждали наночастицы металлов газофазным методом (CVD). В качестве прекурсоров для получения тонких пленок были взяты органометаллические соединения металлов, обладающие летучестью при относительно невысоких температурах, а также их растворы. Контроль шероховатости проводили методом атомно-силовой микроскопии.*

**Ключевые слова:** тонкие пленки, хирургические скальпели, шероховатость, химическое газофазное осаждение.

## CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METAL NANOSIZE COATINGS ON CUTTING SURGICAL INSTRUMENTS

Subcheva A.N., Subcheva E.N., Averina U.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*In this work, metal nanoparticles were deposited on the surface of cutting surgical instruments (scalpels) to reduce the surface roughness and increase the sharpness of the cutting edge (by CVD method). As precursors for the production of thin films, metal-metallic compounds of metals, which have volatility at relatively low temperatures, as well as their solutions, were taken. The roughness control was performed by atomic force microscopy.*

**Keywords:** thin films, surgical instruments, surface roughness, chemical vapor deposition.

Медицинские инструменты подвергаются сильному изнашиванию в результате взаимодействия с костными и мышечными тканями, влияния коррозионной среды, частых температурных колебаниях при дезинфекции и стерилизации [1]. Стойкость используемых на сегодняшний день инструментов недостаточна. Известно много способов упрочнения поверхностных слоев медицинских инструментов: нанесение защитно-декоративных покрытий, модификация поверхности потоками плазмы, газовой детонацией, конденсацией в вакууме, комбинированных процессов упрочнения и многие другие. Однако все эти способы очень дорогостоящие и большая их часть недоступна для широкого и промышленного производства. Поэтому возникает необходимость увеличения работоспособности медицинских инструментов путем совершенствования технологического процесса изготовления, а именно нового способа их поверхностного упрочнения.

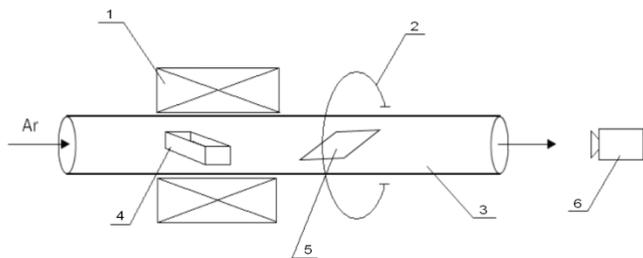
Остроту режущих хирургических инструментов можно определить, как способность легко врезаться в ткани без значительных усилий. Еще одним условием является способность долго сохранять

требуемую остроту режущей кромки [2]. Разъединение мягких тканей и их последующее заживление с помощью скальпеля происходит тем легче, чем острее используется инструмент [3].

Проблему получения острой режущей кромки можно решить при использовании метода осаждения из газовой фазы (CVD). Метод имеет ряд существенных преимуществ: простое аппаратное оформление, возможность масштабирования, небольшое количество используемых прекурсоров [4]. С помощью химического газофазного осаждения, возможно получение сверхчистой пленки металла на поверхности скальпеля, которая повысит его режущие свойства на несколько порядков (до 200-300 нм и менее) при малом расходе исходных веществ. К основным видам режущих медицинских инструментов являются хирургические ножи, медицинские долота, сверла, а также медицинские ножницы. Каждый из данных видов можно упрочнить с помощью нанесения покрытия методом CVD.

Для получения покрытий заданной толщины методом CVD в первую очередь необходимо определить оптимальные режимы работы лабораторной установки (рис. 1), т.е. подобрать

температурные режимы в зонах испарения и деструкции, а также обеспечить контроль температуры в зоне деструкции реактора.

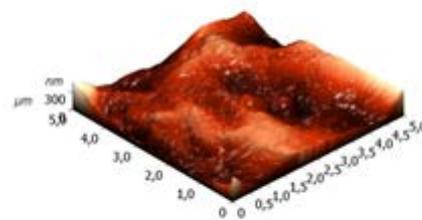


**Рис. 1** Схема экспериментальной установки: 1 – печь сопротивления; 2 – индукционная печь; 3 – кварцевый реактор; 4 – кювета с прекурсором; 5 – подложка-мишень; 6 – пирометр.

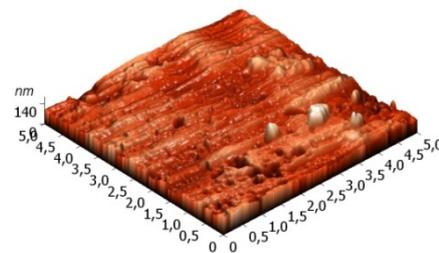
В качестве прекурсоров для получения тонких пленок были взяты органометаллические соединения металлов, обладающие летучестью при относительно невысоких температурах, а также их растворы. В частности, ферроцен железа, карбонилы никеля и хрома. Для увеличения коррозионной стойкости также была опробована смесь соединений. Для координационных летучих соединений металлов температура сублимации находится в интервале 100-200°C, соответственно температура в зоне испарения реактора была установлена около 200°C, а в зоне деструкции 600°C. Равномерный нагрев и осаждение достигался при использовании индукционной печи («SP-15»). Таким образом, были получены пленки толщиной около 200 нм. Влияние температуры имеет наиболее важное значение, при установке температуры менее 150°C, сублимация происходит слишком медленно, что влияет на производительность установки в целом. Температура в зоне осаждения является определяющим параметром для получения пленок. При температурах менее 500°C разложение происходит не полностью, в полученных пленках наблюдается большое содержание углерода (до 5% согласно данным рентгеновского микроанализа).

Контроль толщины полученных соединений и шероховатость поверхности контролировались методом атомно-силовой микроскопии. Как показано на рисунке 2, шероховатость образцов после нанесения покрытия значительно снижается на участке 5х5 мкм.

а



б



**Рис. 2** 3D визуализация микрофотографий атомно-силовой микроскопии поверхности режущей кромки хирургического скальпеля исходного (а) и после нанесения покрытия (б).

Таким образом, средняя шероховатость уменьшается практически вдвое, что может определять данный метод как перспективный в совершенствовании хирургических инструментов.

#### Список литературы

1. ГОСТ 30208-94 (ИСО 7153-1-88)/ГОСТ Р 50328.1-92 (ИСО 7153-1-88)
2. Семенов Г.М. Современные хирургические инструменты// СПб: Питер, 2006. 352 с.
3. Сабитов В.Х. Медицинские инструменты// Медицина, 1985. 175с.
4. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение// Изд.: Наука, 200, 379 с

УДК 666.3.015.4

Акиншин Д.В., Солощев А.В., Вартанян М.А., Макаров Н.А.

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СПЕКАНИЯ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА

**Акиншин Данил Вячеславович**, студент магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: wilddamages@gmail.com;

**Солощев Алексей Владимирович**, студент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Вартанян Мария Александровна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Макаров Николай Александрович**, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047 Москва, Миусская пл., 9

*В работе рассмотрены закономерности спекания корундовой керамики с эвтектической добавкой системы  $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Показано, что процесс спекания наиболее адекватно описывается диффузионными моделями. Неизотермическим методом установлено, что для данного материала порядок реакции равен единице, что соответствует процессу спекания с участием жидкой фазы. Рассчитанная энергия активации спекания в этом случае составляет около 180 кДж/моль.*

**Ключевые слова:** кинетика спекания, неизотермические методы, корундовая керамика, жидкофазное спекание, эвтектические спекающие добавки.

## A STUDY IN SINTERING KINETICS FOR ALUMINA CERAMICS WITH AN EUTECTIC DOPANT

Akinshin D.V., Soloshev A.V., Vartanyan M.A., Makarov N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The paper discusses sintering process for alumina ceramics doped with eutectic additive in  $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system. Sintering process is proved to be best described by diffusion models, and by non-isothermic methods it is shown that reaction ratio for the investigated material equals 1, which corresponds to liquid-phase sintering. Calculated sintering activation energy here is equal to 180 kJ/mol.*

**Keywords:** sintering kinetics, non-isothermic methods, alumina ceramics, liquid-phase sintering, eutectic sintering aids.

Керамика из оксида алюминия занимает одно из ведущих мест среди керамических материалов, обладающих высоким уровнем свойств, а именно механической прочностью, твердостью, износостойкостью, огнеупорностью, теплопроводностью и химической стойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами. Одним из основных способов повышения конкурентноспособности корундовой керамики является понижение её температуры спекания, что можно осуществить введением в состав керамики спекающих добавок. Несомненным остаётся тот факт, что такие добавки должны не только способствовать спеканию керамики при пониженных температурах (1350 – 1550 °С), не снижать ценные качества основной фазы, но и, что наиболее важно, обеспечивать высокие технологические показатели керамики. Наиболее перспективными с рассматриваемой точки зрения являются добавки, образующие жидкую фазу в процессе обжига. В последние годы отдается предпочтение многокомпонентным добавкам, причем их подбирают не столько исходя из цели обеспечения минимальной температуры плавления системы, сколько из функциональной значимости каждого из оксидов, их

влияния на микроструктуру и свойства исследуемого материала. Подбирая состав добавок таким образом, чтобы в ходе обжига в исследуемой системе образовывался эвтектический расплав, можно добиться высокой степени уплотнения при температурах 1350 – 1550 °С, сохранения мелкокристаллической структуры с последующей кристаллизацией жидкой фазы [1, 2].

**Экспериментальная часть.** Цель настоящего исследования – выявление закономерностей спекания композиций на основе корунда, содержащих эвтектическую добавку, дифференциальным неизотермическим методом, оценка энергии активации  $E$ , формального порядка реакции  $n$  и подбор характеристической модели процесса спекания  $F(\alpha)$ .

Оксид алюминия получали прокаливанием гидроксида алюминия при температуре 1200 °С, предварительно подготовленную, как описано в работах [3, 4], добавку системы  $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (CZAS) вводили в количестве 5 мас. %. Смешение добавки с оксидом проводили в фарфоровом барабане корундовыми шарами мокрым способом в течение 12 ч, приготовленные суспензии высушивали при температуре 100 °С. В качестве

временной технологической связи использовали парафин, который вводили в количестве 10 – 13 % от массы шихты. После введения связи порошки тщательно перемешивали и гомогенизировали, последовательно протирая через сито № 5. Образцы в виде цилиндров размером 25 × 6 мм формовали методом сухого прессования при давлении 100 МПа, обжиг образцов в неизотермических условиях проводили в интервале температур 1250 – 1450 °С с шагом по температуре 50 °С без выдержки при конечной температуре при постоянной скорости нагревания ( $q_1 = 1,0$  и  $q_2 = 3,0$  град./мин), охлаждение – закалка на воздухе. Для обожженных образцов определяли величину линейной усадки и интегральные структурные характеристики (методом гидростатического взвешивания по методике ГОСТ 2409-95, жидкость насыщения – вода).

Кинетику спекания керамических образцов дифференциальным неизотермическим методом изучали следующим образом [5]. Нагревание образцов проводили методом последовательных обжигов со скоростью  $q_1 = 1,0$  и  $q_2 = 3,0$  град./мин, по полученным экспериментальным линейным усадкам ( $\alpha = \Delta l/l_0$ , здесь и далее –  $\alpha$ ) при двух скоростях нагревания ( $q_2$  и  $q_1$ ) строили график изменения линейной усадки от температуры  $\alpha = f(T)$ . Для нахождения времени, за которое образцы нагреваются до определенной температуры с определенной скоростью ( $q_2$  и  $q_1$ ), строили график изменения подъема температуры со временем  $T = f(\tau)$  для этих скоростей нагревания, причем подъем температуры проводили по линейному закону  $T = T_0 + q\tau$ .

Затем строили зависимость первой производной по  $\alpha$  от времени  $da/dt = f(\tau)$  для двух скоростей нагрева ( $q_2$  и  $q_1$ ). Для этого на графике  $\alpha = f(T)$  брали точки (чем больше, тем точнее график  $da/dt = f(\tau)$ ) и методом касательных определяли тангенсы угла наклона к ним. Последние, в свою очередь, являются скоростями исследуемых процессов в каких-либо точках, где  $(da/dt)_1 = w_1$ ,  $(da/dt)_2 = w_2$ .

После построения исходных экспериментальных графиков ( $\alpha = f(T)$ ,  $T = f(\tau)$ ,  $da/d\tau = f(\tau)$ ) рассчитывали энергию активации процесса  $E$ , предэкспоненциальный множитель  $k_0$  и подбирали характеристическую модель. Для этого на графике  $\alpha = f(T)$  выбирали сечения по оси абсцисс от  $\alpha_i$  до  $\alpha_{i+n}$  с заданным шагом для двух скоростей нагрева  $q_1$  и  $q_2$ . Для соответствующих сечений от  $\alpha_i$  и  $\alpha_{i+n}$  по построенным исходным графикам находили соответствующие значения  $T$ ,  $\tau$ ,  $(da/d\tau) = w$  для двух скоростей нагрева.

Энергию активации  $E$  процесса рассчитывали по формуле [5] при  $T_1 > T_2$  и соответственно  $\omega_1 > \omega_2$ :

$$E = \frac{R \ln \frac{\omega_1}{\omega_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Для определения  $k_0$  и  $F(\alpha)$  выбрали следующие наиболее вероятные характеристические модели (см. таблицу):

Таблица. Характеристические модели спекания

Формально-кинетические	Диффузионные	Зародышеобразования (Ерофеева - Колмогорова)
$F(\alpha) = (1 - \alpha)^n$	Анти-Яндера $F(\alpha) = [(1 + \alpha)^3 - 1]^2$	$F(\alpha) = e^{-n\alpha}$
$F(\alpha) = (1 - Z)^n$	Анти-Гистлинга (Вагнера) $F(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^{\frac{2}{3}}$	$F(\alpha) = e^{-nZ}$

Затем в логарифмических координатах строили зависимость  $\ln[we^{(E/RT)}] = f[\ln F(\alpha)]$  и решали приведенную ниже систему уравнений относительно ( $n$ ) для каждой модели, полученные результаты показаны на рис. 1, а – в.

$$\begin{cases} \ln \left[ \omega_1 e^{\left(\frac{E}{RT_1}\right)} \right] = \ln(k_0) \pm \ln F_1(\alpha) \\ \ln \left[ \omega_2 e^{\left(\frac{E}{RT_2}\right)} \right] = \ln(k_0) \pm \ln F_2(\alpha) \end{cases}$$

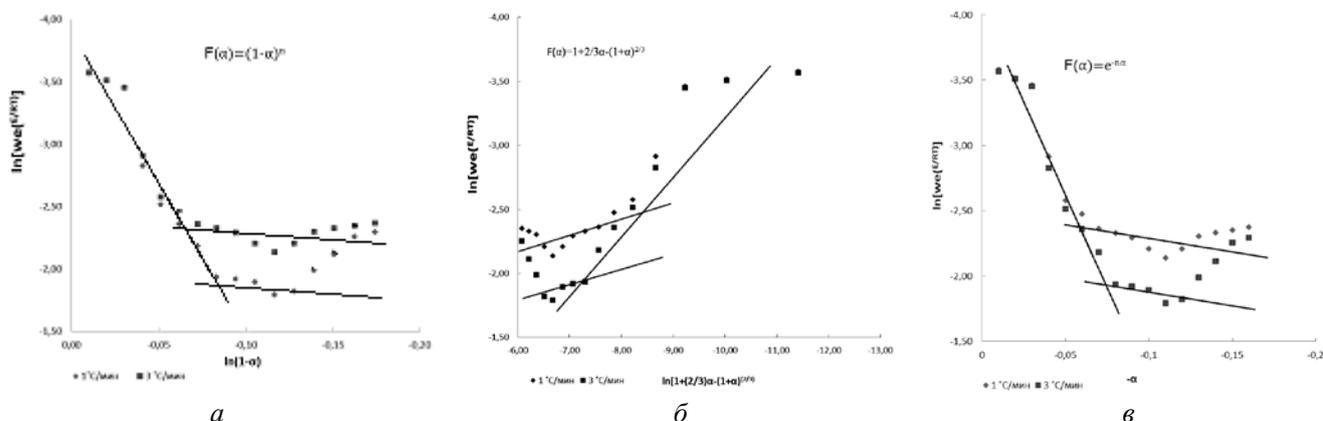


Рис. 1. К определению параметра  $n$  неизотермическим методом: формально-кинетическая модель (а); диффузионная модель Анти-Гистлинга (б); модель зародышеобразования Ерофеева-Колмогорова (в)

Для всех моделей экспериментальные точки формируют два участка, отвечающие различным механизмам спекания. Точка пересечения линий аппроксимации, по-видимому, отвечает температуре начала плавления добавки. Исходя из представленных данных, для добавки системы CZAS порядок реакции  $n = 1$ , что подтверждает протекание спекания с участием жидкой фазы. Высокий коэффициент корреляции уравнения зародышеобразования свидетельствует о том, что лимитирующим в данном случае является процесс образования зародышей продуктов химической реакции между оксидом алюминия и компонентами добавки.

При исследовании кинетики спекания неізотермическим методом удобно пользоваться не линейной усадкой  $\alpha$ , а безразмерным параметром  $Z$ , связанным с  $\alpha$  следующим образом:  $Z = 1 - \alpha/\alpha_{max}$ , при этом величина  $(1 - Z)$  в явном виде представляет собой степень превращения реагентов. Когда известны основные кинетические параметры ( $k_0$ ,  $E$ ,  $n$ ), возникает вопрос о возможном их применении в исследовательской и производственной практике, а именно в целях разработки рациональных режимов обжига. Приняв, что  $F(Z)$  определяется как  $F(Z) = -Z^n$  (где величину  $n$ , по аналогии с формальной кинетикой реакций в газах и жидкостях, можно считать порядком процесса спекания),  $Z_0 \geq Z \geq Z_{max}$  и  $T_{max} \geq T \geq T_0$ , имеем:

$$T = \frac{\frac{E}{nR}}{\frac{E}{nRT_{max}} + \ln \left[ \frac{Z_0}{Z_{max}} - k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{max}}\right) Z_{max}^{n-1} \tau \right]}$$

Данное соотношение дает возможность в явном виде получить температурный режим обжига, при котором может быть достигнуто равномерное, предельно быстрое протекание процесса спекания. Полученный по составленному на основании указанного соотношения режиму материал обладал следующими свойствами: средняя плотность  $3,55 \text{ г/см}^3$ , предел прочности при изгибе  $400 \pm 45 \text{ МПа}$ ; микроструктура керамики показана на рис. 2.

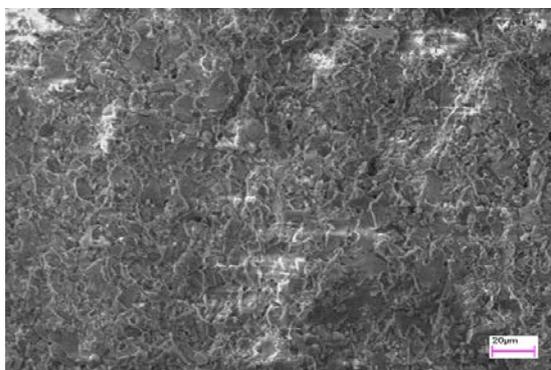


Рис. 2. Микроструктура корундовой керамики с эвтектической добавкой системы CZAS, увеличение  $1000 \times$

Таким образом, расчет закономерностей спекания методами неізотермической кинетики имеет значение и для технологической практики, поскольку позволяет проектировать режимы термообработки, которые в условиях производственной, а зачастую и в лабораторной практике протекают в нестационарном температурном поле.

**Выводы.** Формально-кинетическая модель процесса спекания, в которой в качестве степени превращения принята линейная усадка  $\alpha$ , позволяет получить значения  $n$ , по которым сложно судить о протекающем процессе. С целью установления преобладающего механизма удобнее пользоваться безразмерным параметром  $Z = 1 - \alpha/\alpha_{max}$ ; при этом величина  $(1 - Z)$  в явном виде представляет собой степень превращения реагентов. Установлено, что для керамики с добавкой системы  $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  порядок реакции равен единице, что соответствует процессу спекания с участием жидкой фазы. Энергия активации составляет  $183,7 \text{ кДж/моль}$ . Анализ закономерностей спекания материала с добавкой  $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  показывает, что процесс удовлетворительно описывается диффузионными моделями (рассчитанный квадрат коэффициента корреляции Пирсона  $r^2 = 0,913$ ). Таким образом, лимитирующей стадией является диффузия иона  $\text{Al}^{3+}$  через межфазную границу. В данном случае, вероятной оказывается как односторонняя диффузия из твердой фазы в расплав, так и двухсторонняя диффузия компонентов из расплава и тугоплавкой фазы. Для интенсификации процесса спекания целесообразно применять методы способствующие ускорению диффузионного массопереноса через жидкую фазу, в первую очередь – приводящие к снижению вязкости расплава.

#### Список литературы

1. Лукин Е.С., Макаров Н.А. Особенности выбора добавок в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания // Огнеупоры и техническая керамика. 1999. № 9. С. 10-13.
2. Макаров Н.А. Использование добавок, образующих жидкую фазу при обжиге, в технологии корундовой керамики // Стекло и керамика. 2003. № 10. С. 31-34.
3. Макаров Н.А., Жирнов Р.В., Попова Н.А. Корундовая керамика с эвтектической цинксодержащей добавкой // Стекло и керамика. 2002. № 7. С. 13-14.
4. Макаров Н.А., Свердликов В.Л. Композиционный материал системы корунд – диоксид циркония – спекающая добавка // Стекло и керамика. 2005. № 11. С. 16-18.
5. Kingery W.D., Narasimhan M.D. Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. № 3. P. 307-310.

УДК 602-7

Субчева Е.Н., Шумова В.С., Аверина Ю.М., Кареткин Б.А.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОРМОВОЙ ДОБАВКИ С ПРОБИОТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КУЛЬТИВИРОВАНИЕМ ШТАММА *L. PLANTARUM* НА ЖОМЕ ТОПИНАМБУРА

Субчева Елена Николаевна, ведущий инженер;

Шумова Валентина Сергеевна, инженер;

Аверина Юлия Михайловна, к.т.н., доцент кафедры коррозии металлов;

Кареткин Борис Алексеевич, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры биотехнологии РХТУ им. Менделеева  
Общество с ограниченной ответственностью «ВЕРАХИМ», 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, дом 9, стр. 5

Получение добавки с пробиотическими свойствами в корма и комбикорма осуществлялось культивированием штамма *L.plantarum* в лабораторном ферментере на питательной среде с 10 масс.% молочной сыворотки, жомом топинамбура и постоянным поддержанием уровня pH. Были получены кривые роста молочнокислых бактерий. Исследована полученная после культивирования суспензия.

**Ключевые слова:** молочнокислые бактерии, глубинное гетерофазное культивирование, переработка топинамбура, пробиотики.

## FEED ADDITIVE PRODUCTION WITH PROBIOTIC PROPERTIES BY CULTIVATION OF THE STRAIN *L.plantarum* ON THE PULP OF Jerusalem ARTICHOKE

Subcheva E.N., Shumova V.S., Averina U.M., Karetkin B.A.

Limited Liability Company "VERAHIM"

The preparation of an admixture with probiotic properties in feed and feed was carried out by cultivating the *L.plantarum* strain in a laboratory fermenter on a nutrient medium with 10 wt% whey powder, Jerusalem artichoke pulp, and constant pH maintenance. The growth curves of lactic acid bacteria were obtained. The suspension obtained after cultivation was studied.

**Key words:** lactic acid bacteria, deep heterophase cultivation, processing of Jerusalem artichoke, probiotics.

Фруктоолигосахариды и инулин содержатся в различных растениях, принадлежащих к семейству Сложноцветных, а также Лилейных, Злаковых и др. [1,2]. С целью апробации приемов при производстве пробиотического продукта и исследования кинетики роста лактобактерий в pH-стабируемых условиях провели культивирование штамма *L.plantarum* в ферментере. Культивирование проводили в среде определенного ранее состава: жом – 10 масс.%, молочная сыворотка – 25 об.%, дрожжевой экстракт – 3 г/л,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – 2 г/л. Значение pH в ходе процесса поддерживали в интервале 6,3–6,7.

Лаг-фаза культуры была относительно непродолжительна и составляла около двух часов. Активный рост молочнокислых бактерий и метаболизм углеводов, которые определяли по изменению концентрации редуцирующих веществ, происходил в течение следующих 10 часов. Кривая роста и потребления субстрата показали отсутствие диауксии (рис. 1), что также наблюдалось при культивировании лактобацилл *L.paracasei* в средах, содержащих инулин и фруктоолигосахариды. Максимальная удельная скорость роста составляла  $0,48 \text{ ч}^{-1}$ .

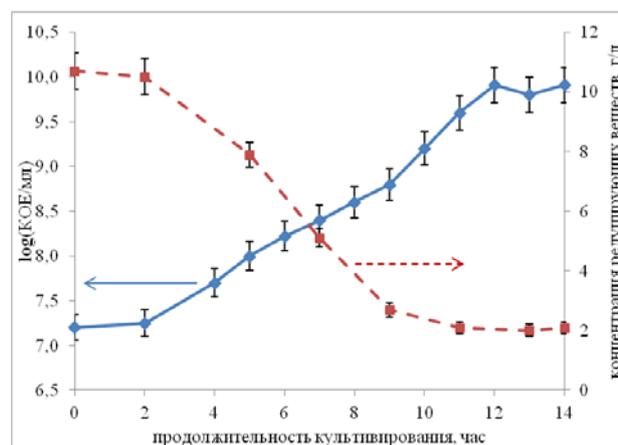


Рисунок 1. Глубинное гетерофазное культивирование *L.plantarum* в ферментере.

Через 12 часов культура достигала стационарной фазы с титром жизнеспособных клеток  $8,1 \times 10^9$  КОЕ/мл, что значительно превышало результаты, полученные при культивировании без поддержания pH. Концентрация углеводов в среде при этом снижалась с  $10,7 \pm 0,6$  до  $2,1 \pm 0,2$  г/л. Титруемая кислотность полученной культуральной жидкости также характеризовалась достаточно высоким значением, несмотря на то, что использовали

гидроокись натрия. Проверка антагонистической активности культуры также дала хорошие результаты. Установлено, что штамм *L.plantarum*, выращенный на экспериментальной среде, практически в равной степени угнетал рост условно-патогенных золотистого стафилококка и кишечной палочки. Характеристики полученной суспензии представлены в таблице 1.

**Таблица 1. Характеристики суспензии *L. plantarum*, полученной в ферментере**

Показатель	Значение
Титр молочнокислых бактерий, КОЕ/мл	
- после культивирования	$8,1 \times 10^9$
- после 2 месяцев хранения	$7,2 \times 10^8$
- после 6 месяцев хранения	$4,2 \times 10^7$
Биохимические показатели	
Титруемая кислотность, °Т	63
Активная кислотность (рН)	6,3
Сухие вещества, %	2,3
«Сырой» жир, % от СВ	7,9
«Сырой» протеин, % от СВ	24,5
«Сырая» клетчатка, % от СВ	0,8
«Сырая» зола, % от СВ	11,7
Антагонистическая активность (величина зоны угнетения роста тест-штаммов), мм	
<i>Staphylococcus aureus</i>	30
<i>Escherichia coli</i>	32

Полученную культуральную жидкость молочнокислых бактерий хранили при 5°C в течение 6 месяцев. Даже после 6 месяцев хранения в холодильнике содержание жизнеспособных клеток молочнокислых бактерий в культуральной жидкости оставалось высоким, снизившись лишь на 2,5 порядка.

На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема получения фруктанов и пробиотического продукта для животных из клубней и зеленой массы топинамбура.

#### Список литературы

1. Cerantola S., Kervarec N., Pichon R., Magne C., Bessieres M.-A., Deslandes E. NMR characterisation of inulin-type fructooligosaccharides as the major water-soluble carbohydrates from *Matricaria maritima* (L.)// Carbohydrate Research. 2004. V. 339. P. 2445-2449
2. Soja G., Haunold E., Praznik W. Translocation of  $^{14}\text{C}$ -assimilates in Jerusalem Artichoke (*Helianthus tuberosus* L.)// Journal of Plant Physiology. 1989. V. 134, № 2, P. 218-223

УДК 666.3:546'41

Царевская О.О., Вартанян М.А.

## ВЫСОКОПОРИСТАЯ ЯЧЕЙСТАЯ БИОСОВМЕСТИМАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

**Царевская Ольга Олеговна**, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Вартанян Мария Александровна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: mariavartanyan@mail.ru

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047 Москва, Миусская пл., 9

*В работе представлена лабораторная технология изготовления высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) из керамики на основе фосфатов кальция с температурой спекания ниже 1200 °С. Определена биосовместимость таких материалов, оценено влияние некоторых технологических параметров на свойства материала.*

**Ключевые слова:** фосфаты кальция, ВПЯМ, гемолитическая активность.

## POROUS CELLULAR BIO-COMPATIBLE CERAMICS BASED ON CALCIUM PHOSPHATES

Tsarevskaya O.O., Vartanyan M.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The paper discusses a laboratory technique for obtaining porous cellular ceramics based on calcium phosphates with sintering temperature below 1200 °C. Bio-compatibility of these materials was determined, and the effect of some process parameters on materials characteristics was described.*

**Keywords:** calcium phosphates, porous cellular ceramics, hemolytic efficiency.

В настоящее время лечение заболеваний костной ткани связано с хирургическим вмешательством. Одним из методов костной хирургии является тканевая инженерия. Данный метод основан на концепции регенерации костной ткани. Создание материалов из биорезорбируемого материала, на котором должно происходить образование костной ткани, является одной из ключевых, наиболее актуальных задач для реализации метода инженерии костной ткани [1].

Большинство современных биорезорбируемых керамических материалов получают на основе гидроксилapatита (ГАП). Температура обжига таких материалов составляет 1200 – 1300 °С [2], их прочность при изгибе не превышает 30, а при сжатии (для высокопористых структур) – 1 – 2 МПа [3]. Для получения из ГАП керамики с повышенной прочностью широко применяют метод горячего прессования [4], который требует сложного и дорогостоящего оборудования. В работе [5] получены высокоплотные и прочные керамические изделия (порядка 100 МПа при изгибе), однако образцы формовали путем гидростатического прессования при давлении 1000 МПа.

**Экспериментальная часть.** Цель настоящей научно-исследовательской работы – совершенствование технологии получения высокопористого ячеистого биосовместимого керамического материала на основе фосфатов кальция. Для достижения поставленной цели в работе выполнили оценку влияния некоторых технологических факторов на фазовый состав материала, его интегральные структурные характеристики и биологическую совместимость.

Для изготовления материала использовали промышленно выпускаемый ГАП, который спекали с применением кальций-фосфатного связующего, также исследовали образцы, не содержащие ГАП. Минеральное связующее и формовочный шликер готовили, как описано в работах [6 – 8], с дезагрегацией шликера в шаровой мельнице (соотношение материал : шары = 1:1, продолжительность обработки 12 ч) и без таковой. Образцы ВПЯМ получали методом дублирования полимерной матрицы, как описано в работе [8], обжиг образцов всех серий проводили в температурном интервале 700 – 950 °С с шагом 50 °С. Морфоструктурный анализ образцов после обжига проводили петрографическим методом, фазовый состав образцов на всех стадиях процесса изучали при помощи рентгенофазового анализа (РФА).

Биологическую совместимость материала оценивали по его гемолитической активности, которую определяли по интенсивности взаимодействия эритроцитарной массы с образцами, обожженными при температуре 850 °С. Для этого эритроцитарную массу трехкратно отмывали центрифугированием при частоте вращения 1500 g в течение 15 мин с удалением надосадочной жидкости и добавлением физиологического раствора. После третьей отмывки и удаления надосадочной жидкости эритроцитарную массу разбавляли физиологическим раствором в соотношении 1:1 по объему. Далее исследуемые образцы заливали 5 мл суспензии эритроцитов, смесь выдерживали в течение 30 мин при температуре 37 °С и исследовали методом спектрофотометрии. В качестве контроля

использовали суспензию эритроцитов, не вступающую в контакт с материалом. Светопоглощение исследуемых растворов определяли на спектрофотометре DU 800 (Beckman Coulter) относительно рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с концентрацией 0,1 г/л в кварцевых кюветах с толщиной слоя жидкости 10 мм при трех фиксированных длинах волн: 380, 415 и 450 нм. Анализируемую пробу и контроль предварительно подвергали центрифугированию при 1500g в течение 15 мин; в рабочий раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  вводили надосадочную жидкость в соотношении 1:10 по объему. Концентрацию свободного гемоглобина в г/л рассчитывали по формуле:

$$C_{Hb} = 0,836 \cdot (2A_{415} - A_{380} - A_{450}),$$

где  $A_{415}$ ,  $A_{380}$ ,  $A_{450}$  – относительная плотность анализируемых растворов при длине волны 415, 380 и 450 нм соответственно.

Из полученных данных об интегральных структурных характеристиках и величине усадки в обжиге следует, что все зависимости свойств от состава и способа подготовки композиционного материала носят экстремальный характер. Исключение стадии дезагрегации шликера, несмотря на кажущееся упрощение технологии, приводит к огрублению гранулометрического состава исходного шликера, снижает его литевые свойства и нарушает однородность их распределения по объему материала, тем самым ухудшая его спекаемость. Исключение из состава материала ГАП приводит к уменьшению интервала спекшегося состояния (выше температуры 850 °С происходило плавление образцов), а также приводит к формированию крайне неоднородной структуры материала. Эти заключения подтверждаются результатами исследования микроструктуры и фазового состава материалов.

Так, обожженные при температуре 850 °С образцы, содержащие ГАП, при дезагрегации шликера характеризовались мелкокристаллической структурой, где ГАП представлен слегка удлиненными призматическими кристаллами размером 2 – 4 мкм. Вокруг кристаллов фазы ГАП распределялась фаза связующего, которая имела двойную структуру: рентгеноаморфную и аморфную. Аморфная фаза имела показатель преломления 1,458 и, по-видимому, слагалась оксидом бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ); рентгеноаморфная фаза

частично кристаллизовалась в виде игольчатых образцов трикальцийфосфата и ГАП. Обе фазы распределялись в объеме в виде точечных образований. При повышении температуры обжига до 950 °С происходило совершенствование микроструктуры материала: кристаллы фазы ГАП приобретали изометрическую форму, сохраняя размеры порядка 2 – 3 мкм. Аморфная стекловидная фаза распределялась по границе кристаллов, образуя непрерывные прослойки толщиной порядка 2 мкм. Также наблюдалась ее частичная кристаллизация в объеме с образованием кристаллов низкотемпературной формы витлокита ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Витлокит выделялся в виде кристаллов игольчатой формы размером менее 1 мкм, количество данной фазы составляло 6 – 7 мас. %.

При исключении стадии дезагрегации фазовый состав образцов, содержащих гидроксипатит, слагался собственно фазой ГАП, которая выделялась в виде изометрических зерен размером 1 – 2 мкм. Связующее распределялось между кристаллами ГАП, образуя тонкие прослойки вокруг них, а также скопления размером до 40 мкм. Фазовый состав связующего аналогичен таковому для образца с дезагрегацией. Оксид алюминия как самостоятельная фаза отсутствовал, он растворялся в боратном стекле, способствуя его кристаллизации.

Структуру образцов с дезагрегацией шликера, не содержащих ГАП, отличала крайняя неоднородность, наличие нескольких типов кристаллических фаз, а также переменное содержание фосфатных анионных групп и катионов кальция, связанных не только прямой связью, но и через гидроксильные и гидридные группы. Размер кристаллов варьировался от 5 до 10 мкм, форма – от игольчатой призматической до изометрической. Боратное стекло в таком материале присутствовало в виде самостоятельной фазы, образуя скопления размером 45 – 50 мкм. При исключении стадии дезагрегации микроструктура образцов, не содержащих ГАП, отличалась только меньшими размерами зерен кристаллических фаз (2 – 5 мкм). Фосфаты кальция присутствовали в виде пиро- и метафосфатов.

Наибольшее влияние изменение технологических параметров получения материала оказывает на величину гемолитической активности разрабатываемых материалов (см. таблицу).

#### Результаты спектрофотометрического определения свободного гемоглобина

Способ подготовки образца	Светопоглощение при длине волны (нм), отн. ед.			$C_{Hb}$ , г/л
	380	415	450	
Минеральное связующее без ГАП				
Без дезагрегации	0,0390	0,2230	0,0200	0,3229
С дезагрегацией	0,0379	0,2176	0,0167	0,3181
Минеральное связующее с ГАП				
С дезагрегацией	0,0573	0,2994	0,0270	0,4300
С дезагрегацией*	0,0401	0,2159	0,0157	0,3144
Контроль	0,0441	0,2525	0,0320	0,3408

\* Обжиг при температуре 950 °С.

Наибольшей токсичностью по отношению к эритроцитам обладали содержащие ГАП образцы, полученные с дезагрегацией шликера и обожженные при температуре 850 °С. Следует предположить, что причиной этого являлось присутствие в их структуре мелких включений аморфного оксида бора: для образцов, обожженных при более высокой температуре, где происходила кристаллизация аморфной фазы, равно как и для образцов, где включения аморфной фазы имели крупные размеры, концентрация гемоглобина слабо отличалась от контрольной. В то же время, принимая во внимание описанный выше способ подготовки проб для определения гемолитической активности, малые размеры аморфных включений облегчают их выщелачивание, что приводит к нарушению гомеостаза и разрушению эритроцитов.

**Выводы.** Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы о влиянии технологических факторов (состав материала, способ подготовки образцов) на свойства высокопористой ячеистой керамики на основе фосфатов кальция. Исключение технологической стадии дезагрегации снижает дисперсность компонентов и ухудшает литевые свойства шликера, а также спекаемость материала. Введение в состав керамики гидроксиапатита благоприятно сказывается на обжиговых свойствах материала, обеспечивая расширение интервала спекшегося состояния образцов. Также присутствие ГАП стимулирует совершенствование микроstructures ВПЯМ, тем самым обуславливая повышение его прочностных характеристик. Повышение температуры обжига при прочих равных условиях оказывает положительное влияние как на физические, так и на биологические свойства полученного материала.

Таким образом, для дальнейшей работы целесообразно использовать композицию, содержащую гидроксиапатит, с дезагрегацией шликера. Анализ формирующегося в процессе обжига фазового состава и микроstructures материала свидетельствует о том, что дальнейшие исследования необходимо вести в направлении оптимизации условий обжига.

*Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории клеточных и физико-химических медицинских технологий НИИ скорой помощи им.*

*Н.В. Склифосовского за помощь в проведении исследований.*

#### Список литературы

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.
2. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. № 1. С. 44-50.
3. Гольдберг М.А. Разработка основ технологии биокерамических материалов в системе гидроксипатит – карбонат кальция: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2013. 24 с.
4. Дорожкин С.В. Биокерамика на основе ортофосфатов кальция // Стекло и керамика. 2007. № 12. С. 26-31.
5. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Попова Н.А., Вартамян М.А. и др. Современная оксидная керамика и области ее применения // Конструкции из композитных материалов. 2007. № 1. С. 3-13.
6. Полутина Е.С., Чебышева А.С., Шевырёва А.А., Беляков А.В., Вартамян М.А. Композиционные керамические материалы на основе фосфатов кальция с пониженной температурой спекания // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 5 (145). С. 69-74.
7. Полутина Е.С., Чебышева А.С., Шевырёва А.А., Беляков А.В., Вартамян М.А. Связующее для биоактивных керамических композитов с пониженной температурой спекания // Тр. V Междунар. конф. РХО им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». М., 2013. Т.1. С. 133-134.
8. Грехова И.В., Полутина Е.С., Вартамян М.А., Почиталкина И.А., Беляков А.В. Синтез керамического кальцийфосфатного материала на минеральном связующем // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ, 2014. Т. XXVIII. №. С. 32-34.

УДК 544.421.42:536.755

Чапанова И.В., Субчева Е.Н., Серцова А.А., Юртов Е.В.

## ТРУДНОГОРЮЧИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

**Чапанова Инна Викторовна**, магистр 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологий;

**Субчева Елена Николаевна**, ведущий инженер

**Юртов Евгений Васильевич**, д.х.н., профессор, член-корр. РАН, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологий, e-mail: [nanomaterial@mail.ru](mailto:nanomaterial@mail.ru);

**Серцова Александра Анатольевна**, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологий  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*В работе наночастицы слоистых двойных гидроксидов (СДГ), модифицированные поверхностно-активными веществами (ПАВ) использовали в качестве компонентов для создания композиционных наноматериалов на основе полиметилметакрилата (ПММА). Наночастицы СДГ получали методом совместного осаждения солей цинка и алюминия из водного раствора, с последующей модификацией полученных соединений ПАВ. Композиционные наноматериалы на основе ПММА получали методом полимеризации in-situ. Горючесть и термостойкость композиционных наноматериалов оценивали по величине образующегося карбонизированного остатка (КО) и значениями кислородного индекса (КИ).*

**Ключевые слова:** композиционные наноматериалы, полиметилметакрилат, слоистые двойные гидроксиды, антипирены, горючесть, кислородный индекс.

## THE FIRE-RESISTANT COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYMETHYL METHACRYLATE WITH THE ADDITION OF NANOPARTICLES OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Chapanova I.V., Subcheva E.N., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*In this work, nanoparticles of layered double hydroxides as components to create composite nanomaterials based on polymethylmethacrylate used and nanoparticles with modified surfactants. To obtain the layered double hydroxides was used the method of co-deposition from solution. Composite nanomaterials was obtain by polymerisation in-situ. The fire resistance of composite materials was estimated by the values of the resulting carbonized residue and the values of the oxygen index.*

**Keywords:** composite materials, polymethylmethacrylate, layered double hydroxides, fire retardants.

В последние годы значительное количество работ посвящено использованию природной глины – слоистых силикатов в качестве компонентов полимерных композиционных наноматериалов. Это связано с высокими физико-механическим свойствам полученных композиционных наноматериалов по сравнению с обычными полимерными композитами [1]. Для создания композиционных наноматериалов в данной работе использовали ПММА, который обладая уникальными свойствами имеет главный недостаток - высокая горючесть и низкая термостойкость. Одним из вариантов снижения горючести полимерных материалов является использование антипиренов. В настоящий момент самыми перспективными веществами, которые можно использовать для снижения горючести полимерных композиционных материалов, являются неорганические соединения металлов. В работе

использовали наночастицы слоистых двойных гидроксидов в качестве антипиренов. СДГ представляют собой слоистые структуры состава  $Me_{1-x}^{2+}Me_x^{3+}(OH)_2[(A^n)_{x/n} \cdot mH_2O]$ , где  $Me^{2+}$  и  $Me^{3+}$  - катионы двухвалентных и трехвалентных ионов металлов, соответственно,  $A^n$  - подвижный анион в межслоевом пространстве [2].

В работе для получения наночастиц СДГ использовали метод контролируемого осаждения из раствора, в соответствие со следующей химической реакцией:

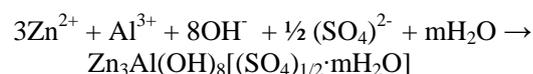


Схема процесса синтеза наночастиц СДГ, использованного в работе приведена на рисунке 1



Рис.1 Схема синтеза наночастиц СДГ

Для получения наночастиц СДГ готовили два раствора одинакового объема: первый - водный раствор  $ZnSO_4$  и  $Al(NO_3)_3$ , с соотношением катионов 3:1, второй –  $NaOH$  и  $Na_2SO_4$ , с постоянным соотношением анионов  $OH^- : SO_4^{2-}$  6:1. Синтез проводили в конической колбе, помещенной на магнитную мешалку (какую?). Используя перистальтический насос, проводили смешение двух растворов при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки со скоростью 1000 об/мин, при постоянной температуре  $80^\circ C$  и значении pH равным 11. Полученный в результате аморфный осадок выдерживали в маточном растворе в термостате при температуре  $80^\circ C$  в течение 40 часов. Далее осадок отделяли центрифугированием (параметры: 3500 об/мин, 2 мин), многократно промывали дистиллированной водой, и высушивали при комнатной температуре.

Модификацию наночастиц СДГ проводили с целью расширения межслоевого пространства, чтобы обеспечить высокий уровень сродства к полимерной матрице. В качестве модификатора было выбрано ПАВ олеат натрия ( $C_{17}H_{33}COONa$ ), так как он активно используется в качестве связующего компонента в промышленности, является достаточно объемным для увеличения межслоевого пространства и относительно дешевый. Увеличение расстояния между слоями позволяет интеркалировать мономеры и полимеры в межслоевое пространство с последующим расслоением частиц наполнителя на монослои толщиной порядка 1 нм и диспергированием наночастиц в полимерной матрице [3]. Синтез модифицированных наночастиц СДГ проводили по описанной выше схеме, при этом 0,1 М раствор олеата натрия добавляли к аморфному осадку до от термостатирования..

Размеры наночастиц СДГ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 2 и 3 приведены соответствующие результаты.. Частицы СДГ представляют собой

«чешуйки» диаметром около 200 нм, и толщиной 15 нм.

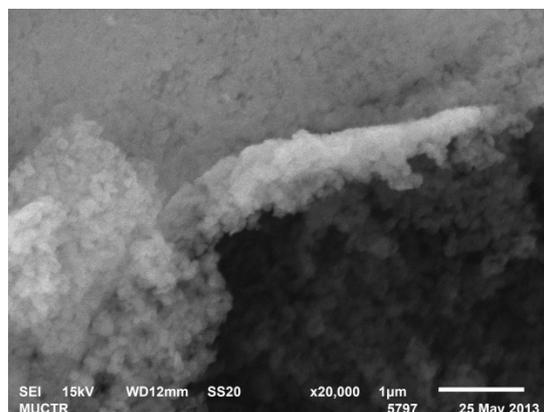
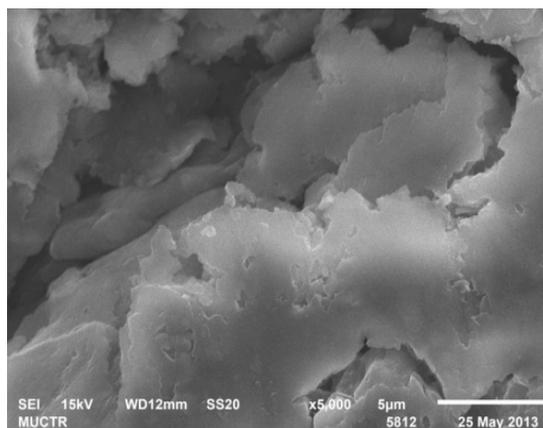


Рис. 2 СЭМ-микрофотография СДГ

Рис. 3 СЭМ-микрофотография СДГ<sub>модиф</sub>

Полученные описанным способом наночастицы СДГ использовали как антипирены для ПММА. Для сравнения эффективности антипиренов в работе использовали промышленный антипирен – полифосфат аммония (ПФА).

Композиционные материалы на основе ПММА были получены полимеризацией *in situ* из смеси мономера метилметакрилата (ММА) и антипирена (наночастицы СДГ и/или ПФА). Процесс полимеризации проводили в конической колбе при температуре 60°C и перемешивании 400 об/мин в течение 1,5-2 часов. В качестве инициатора полимеризации использовали 0,1 % масс. пероксид бензоила. По достижению необходимой вязкости раствор заливали в формы и оставляли при температуре 120°C до окончательной полимеризации.

В работе исследован процесс термолиза композиционных материалов в температурной области начала интенсивного разложения полимера (350°C) в течение 30 минут. В таблице 1 приведены значения масс полученного коксового остатка во композитах с различным составом. Все добавки увеличивали массу коксового остатка. Наибольший эффект наблюдается у добавка 10% масс. наночастиц модифицированного СДГ.

Исследования по определению кислородного индекса проводились согласно ГОСТ 21793-76. Соответствующие данные приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Значения карбонизированного коксового остатка и значения кислородного индекса для композиционных наноматериалов на основе ПММА**

№ образца	КО, %*	КИ, %**
ПММА чист	1,3	17,0
ПММА+1%ПФА	2,65	21,0
ПММА+5%ПФА	3,69	21,4
ПММА+10%ПФА	14,67	24,3
ПММА+1%СДГ	7,23	20,7
ПММА+5%СДГ <sub>мод</sub>	17,21	23,3
ПММА+10%СДГ <sub>мод</sub>	29,04	25,1

\*КО - карбонизированный коксовый остаток, рассчитывался как отношение массы после термолиза к исходной массе композита, умноженный на 100%;

\*\*КИ – предельный кислородный индекс, показывает содержание кислорода (в % об.), необходимое для поддержания горения полимером (или композиционным материалом).

При увеличении количества добавки кислородный индекс возрастал, наибольшее значение наблюдается у композита с 10% добавкой ПФА и 10% СДГ. Это косвенно подтверждает улучшение распределения и снижение агломерации наночастиц при добавлении ПАВ. Следовательно, для достижения более высоких значений КИ необходимо комбинированная добавка СДГ и ПФА.

Установлено, что наиболее эффективные добавки для снижения горючести и повышения термостойкости композиционных наноматериалов на основе ПММА является комбинация из двух или трех антипиренов, в данном случае наиболее интересен вариант рассмотрения добавки с общим содержанием 15-20 масс. %, с содержанием СДГ модифицированного 10% (лучший результат по характеристике коксового остатка и кислородного индекса), и 5-10% промышленного полифосфата аммония.

#### Список литературы

1. Gilman JW, Kashiwagi T, Giannelis EP, Manias E, Lomakin S, Lichtenham JD, et al. In: LeBras M, Camino G, Bourbigot S, Delobel R, editors. Fire retardancy of polymers: the use of intumescence. London: Royal Society of Chemistry, 1998. p. 201–21
2. Серцова А.А., Субчева Е.Н., Юртов Е.В. Синтез и исследование формирования структуры слоистых двойных гидроксидов на основе Mg, Zn, Cu и Al. - Журнал неорганической химии. - 2015. Т. 60. № 1. С. 26
3. Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P. Chem. Mater., 1994, v. 6, p. 1017

УДК 006.73

Козлова О.А., Харитонов А.О.

## АНАЛИЗ ПРОЦЕДУРЫ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ СООТВЕТСТВИЯ ДРАГОЦЕННЫХ КАМНЕЙ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

**Козлова Оксана Александровна**, студентка 1 курса магистратуры факультета инженерной химии РХТУ имени Д.И. Менделеева, e-mail: ksushka-suppper@mail.ru;

**Харитонов Александр Олегович**, профессор, д. т. н., заведующий кафедрой стандартизации и инженерно-компьютерной графики РХТУ имени Д.И. Менделеева;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*В статье была рассмотрена методика подтверждения соответствия драгоценных камней в Российской Федерации и за рубежом на примере наиболее известных геммологических лабораторий. Был проведен анализ деятельности международных организаций, выдающих заключение о качестве камня, а также представлено наглядное разделение рассмотренных сертификационных центров на группы по авторитетности, популярности и профессионализму работы.*

**Ключевые слова:** подтверждение соответствия; драгоценные камни; геммологические лаборатории; сертификат.

## ANALYSIS OF THE PROCEDURE OF CONFIRMATION OF THE CONFORMITY OF PRECIOUS STONES IN RUSSIA AND ABROAD

Kozlova O.A, Kharitonov A.O.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The article examined the methodology of precious stones in the example of the most famous gemological laboratories. An analysis was made of the activities of international organizations issuing an opinion on the quality of the stone and also a clear division of the considered certification centers into groups on authoritativeness, popularity and professionalism of work.*

**Key words:** conformity assessment; precious stones; gemological laboratories; certificate.

Сертификация направлена на защиту прав потребителей, защиту производителей и участников торговли от недобросовестной конкуренции, повышения доверия потребителей к ювелирной индустрии. Алмазный сертификат (репорт, заключение) подтверждает качество камня без оценки его стоимости и обычно выдается на ограненные алмазы размером более 0.3 карат. В заключении необходимо: указать надпись, что данный камень является алмазом природного происхождения; дать информацию о цвете, чистоте и огранке, а также о всех его идентификационных характеристиках; указать любые виды обработки алмаза (лазерное сверление, заполнение трещин и т.д.), а также любое искусственное изменение цвета, вызванное облучением. В сертификате должно присутствовать четкое подтверждение ответственности за представленную в заключении информацию, иначе он не будет иметь для клиента никакой ценности. Рекомендуется также указывать в соответствии с какими нормами выполнена оценка. Сертификат должен иметь регистрационный номер, а также содержать дату и личную подпись геммолога.

В Российской Федерации сертификация драгоценных камней и продукции из них является добровольной процедурой, т.е. осуществляется по инициативе заявителя. Организации, проводящие

сертификацию бриллиантов, должны работать в одной из зарегистрированных в Госстандарте России систем сертификации. Их сертификат – это подтверждение соответствия бриллианта требованиям национального стандарта Российской Федерации ГОСТ Р-52913-2008 «Бриллианты. Классификация. Технические требования» [1]. Остальные экспертные службы, не имея права выдавать сертификат в юридическом смысле, по результатам диагностики и оценки бриллиантов выдают документы, аналогичные по статусу зарубежным репортам. Так, в соответствии с Федеральным законом №184-ФЗ «О техническом регулировании» [2] была разработана «Система добровольной сертификации» (далее Система), в которой проводится добровольная сертификация драгоценных камней и ювелирных изделий на соответствие требованиям, установленным в национальных и международных стандартах, технических условиях, условиях договоров и другой нормативно-технической документации. В Системе предусматривается сертификация отечественной и ввозимой из-за рубежа продукции по единым правилам и процедурам. Экспертами Системы являются специалисты, имеющие стаж работы в области экспертизы не менее 2-х лет; знакомые с документацией, регламентирующей диагностические и сертификационные испытания; прошедшие обучение и

сдавшие итоговые тесты в порядке, установленном Центральным Органом Системы (ЦОС); получившие в ЦОС допуск к работе. Сертификация объектов включает в себя: отбор образцов; передачу объектов, подлежащих сертификации, в орган сертификации или испытательную лабораторию; диагностику объектов; сертификационные испытания объектов; принятие решения о выдаче сертификата или отказе в выдаче; оформление и выдачу сертификата соответствия или мотивированного заключения о невозможности выдачи сертификата; регистрация выданного сертификата в Едином Реестре. Наличие сертификата дает право на продажу неоправленного бриллианта гражданам (физическим лицам).

Среди российских геммологических лабораторий можно выделить четыре наиболее распространенных: Геммологический центр при Московском Государственном Университете имени М.В. Ломоносова, Московский Геммологический Сертификационный Центр ФКУ «Пробирная палата России», Смоленский сертификационный центр при заводе "Кристалл", Якутский Геммологический центр. Геммологический центр МГУ - в нынешнем виде это испытательная лаборатория, в которой проводятся как частные (выдается экспертное заключение), так и коммерческие экспертизы. Заказчиком коммерческих, в основном, является ООО "Центр сертификации драгоценных камней". Единственной, некоммерческой организацией из этих четырех является МГСЦ ФКУ «Пробирная палата России». Сертификаты российских лабораторий неизвестны за пределами СНГ из-за отличной от западной системы оценки бриллиантов и мизерного объема сертифицируемых драгоценных камней (как следствие недостаток опыта, авторитета и материальной базы).

European Gemological Laboratory USA (EGL USA - Европейская Геммологическая Лаборатория США), European Gemological Laboratory (EGL - Европейская Геммологическая Лаборатория), Gemological Center Inc. (GCI - Геммологический центр Inc., бывший IGC) и некоторые другие – наиболее крупные геммологические центры, являющиеся коммерческими организациями. Нередко они вынуждены в своих оценках ориентироваться на общее настроение заказчиков в ущерб объективности. К сожалению, закон рынка геммологической экспертизы таков, что любая коммерческая лаборатория второго порядка, выбрав стратегию оценки равную по строгости лабораториям первого порядка (GIA, AGS), рискует потерять большую часть клиентов. Доходит до абсурда, когда в некоторых лабораториях при наличии сертификата GIA, автоматически выписывается заключение с характеристиками, улучшенными на несколько ступеней. Именно за такую недобросовестную практику бриллианты с заключениями лаборатории EGL 1 октября 2014 года были запрещены к листингу на крупнейшем ресурсе алмазных трейдеров.

На сегодняшний день, по мнению большинства специалистов-геммологов, самой авторитетной лабораторией в мире, имеющей безупречную репутацию в точности и целостности оценки

бриллиантов, драгоценных цветных камней и жемчуга является GIA (Gemological Institute of America – Геммологический институт Америки) [3]. Именно с её сертификатами продают украшения с бриллиантами все самые именитые ювелирные бренды, такие как: Tiffany & Co, Chopard, Cartier и многие другие. Учебные центры института расположены в Бангкоке, Гонконге, Лондоне, Москве, Мумбае, Осаке, Сеуле. GIA - некоммерческая организация, не зависящая от частных интересов и адвокатских групп. Это позволяет Институту сосредоточиться на геммологических исследованиях, обучении специалистов и сохранять стандарты оценки бриллиантов и других драгоценных камней. GIA инвестирует сотни миллионов долларов в исследования и новейшие технологии, лаборатория проверяет каждый бриллиант на предмет синтетического происхождения, лазерного сверления, заполнения трещин, облучения, метода высокого давления высокой температурой (HPHT) и химического осаждения паров (CVD). Именно стабильностью и независимостью своей оценки GIA заслужила место лидера среди всех геммологических лабораторий. Например, бриллианты, сертифицированные в разных лабораториях GIA и получившие одну и ту же характеристику цвета, действительно будут выглядеть одинаково. А тот факт, что бриллианты, принятые на оценку обезличиваются и пересылаются в лабораторию на другом континенте, полностью исключает возможность повлиять на оценку со стороны заказчика экспертизы. GIA была выбрана в качестве экспертной лаборатории, оценивающей самые большие и редкие бриллианты в мире. Среди них Hope Diamond, известный как Бриллиант Надежды весом 45,52 карат и De Beers Centenary Diamond весом в 273.85 карат. На сегодняшний день GIA является самой авторитетной лабораторией на мировом рынке.

Таким образом, наглядно сравнить сильные и слабые стороны подтверждения соответствия бриллиантов российских лабораторий и зарубежных можно, условно разделив их на три группы: к первой относятся наиболее авторитетные лаборатории - разработчики стандартов той или иной системы оценки, такие как GIA, ко второй - лаборатории балансирующие на грани науки и коммерции, такие как EGL, и к третьей, основная масса экспертных учреждений, выдающих документы, содержащие данные о бриллианте и его стоимостную оценку, например, российский сертификационный центр драгоценных камней при МГУ имени М.В. Ломоносова.

#### Список литературы

1. ГОСТ Р 52913-2008. Бриллианты. Классификация. Технические требования. [Текст]. Введ. 2008-04-14. Издание для учебных целей, 2009. 39 с.
2. Федеральный закон Российской Федерации №184-ФЗ. О техническом регулировании. [Текст]. Принят 4 марта 1998 г.
3. Пагель – Тайсен, Верена. Все об оценке алмазов: Практич.пособ. Изд. 9-е, перер.и доп./Пер.с англ./Издатель Т.В. Каложная. – Донецк – Днепропетровск: АРТ – ПРЕСС, 2008. – 324 с.; ил.

УДК 338.312

Степаньков Е.К., Немятуллина Х.А.

## КУБОК А. К. ГАСТЕВА – ИНСТИТУТ ПРИЗНАНИЯ ЛИДЕРСТВА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ

**Степаньков Егор Кириллович**, студент IV курса факультета инженерной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева.  
e-mail: egorstepankov@gmail.com

**Немятуллина Хадия Абдрахмановна**, к. т. н., доцент кафедры стандартизации и инженерно-компьютерной графики РХТУ им. Д. И. Менделеева, knevnm@mail.ru  
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, Миусская пл., д. 9

*В условиях глобального кризиса и нестабильной экономической ситуации повышение производительности труда и сокращение потерь на основе бережливого производства для многих предприятий стало основной стратегией развития.*

**Ключевые слова:** премии по качеству, бережливое производство.

### A. K. GASTEV'S CUP - INSTITUTE FOR RECOGNITION OF LEADERSHIP OF PERFORMANCE

Stepankov E.K., Nevmyatullina K.A.

Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev, Russia, Moscow.

*In the context of the global crisis and the unstable economic situation, the increase in labor productivity and the reduction of losses based on lean production for many enterprises has become the main development strategy.*

**Key words:** lean production, premium on quality.

В условиях глобального кризиса и нестабильной экономической ситуации повышение производительности труда и сокращение потерь на основе бережливого производства для многих предприятий стало основной стратегией развития.

Бережливое производство - представляет собой подход к управлению организацией, направленный на повышение качества работы за счет сокращения потерь. Он распространяется на все аспекты деятельности – от проектирования до утилизации.

Как известно, конкуренция – двигатель прогресса, что привело к появлению в сфере качества и бережливого производства «премий по качеству», своего рода соревнования между предприятиями.

Премия по качеству – это конкурс, проводимый с целью выявить организацию, которая наилучшим образом, по сравнению с другими организациями участниками конкурса, обеспечивает качество производимых товаров, предоставление услуг или выполнение каких-либо работ.

При участии в этом конкурсе организации оцениваются по некоторому набору критериев, на основании которых происходит сравнение и выбор лучшей из них для номинирования на премию. В большинстве случаев важной причиной участия в этих «соревнованиях» организаций являются известность и публичность, которые может принести победа. Участие в премии в области качества требует от организаций больших усилий и ресурсов. Для того чтобы победить в конкурсе, необходимо максимально соответствовать всем критериям премии по качеству, что требует от предприятий

применения различных методов и инструментов управления качеством.

Наиболее известные премии по качеству:

- премия имени Деминга (1951 год, Япония);
- премия Болдриджа (1987 год, США);
- Европейская премия по качеству (1991 год);
- Российская премия по качеству (1996 год, Россия)

Рассмотрим малоизвестную, но набирающую популярность в последние годы, премию «Кубок им. А. К. Гастева».

Алексей Капитонович Гастев – русский революционер, поэт, писатель, теоретик научной организации труда и руководитель Центрального института труда. А.К. Гастев написал более 200 научных работ, посвященных научной организации труда и управлению производственным процессом. Наиболее известные работы: «Как надо работать» (1921), «Трудовые установки» (1924), «Нормирование и организация труда» (1929), «Научная организация труда» (1935).

Признавая вклад нашего соотечественника в концепцию научного менеджмента, экономическое сообщество учредило в 2010 году Кубок имени А.К. Гастева.

Конкурс проводится с 2010 года, а с 2014 года является лидерским проектом Агентства стратегических инициатив при Правительстве Российской Федерации.

Миссия Конкурса лидеров производительности на Кубок им. А.К. Гастева - формирование общественного института признания предприятий-

лидеров в устойчивом развитии производственных систем:

- на основе популяризации и распространения передового опыта в непрерывном совершенствовании процессов, развертывании политики предприятий и развитии людей;

- посредством вовлечения менеджмента и сотрудников в постоянные улучшения процессов и реализацию политики компании;

- через всеобщее обучение действием, современной культуре управления, методам выявления и решения проблем.

Лидеры по итогам экспертной аттестации награждаются в следующих номинациях.

- Абсолютный лидер среди предприятий, Обладатель Кубка (лидер рейтинга соотношения «Развитие бизнес-системы» и динамики производительности труда).

- Абсолютный лидер среди корпораций (корпорация/холдинг/группа компаний, предприятия/подразделения которой показали наилучшие результаты).

- Лидер по развитию процессов (лучший результат по блокам «создание потока ценности продукта», «управление инструментами бережливого производства» среди предприятий-участников).

- Лидер по развитию сотрудников (наибольшее количество баллов по направлению «эффективность управления предприятием и персоналом» среди предприятий-участников).

- Лидер устойчивого развития.

- Лидер по развитию производственной системы (лидер суммарного рейтинга по «Развитию сотрудников» и «Развитию процессов»).

- Лидер по развитию бизнес-системы.

- Лидер производительности.

- Бережливый регион (администрация субъекта РФ, наиболее эффективно реализующая

региональные программы по бережливому производству и РПС).

Оргкомитет и Совет Межрегионального общественного движения «Лин-форум. Профессионалы бережливого производства» присуждает награды в дополнительных номинациях:

- Лучшая динамика РПС;
- Бережливый стартап;
- Бережливый старт;
- Лидер отрасли;
- Лидер по масштабу участия;
- Бережливый инвестиционный проект;
- Лидер по созданию новых высокопроизводительных рабочих мест.

Предприятия химической отрасли активно участвуют в конкурсе. Среди победителей 2015 года ООО «Тольяттикаучук» (Диплом 1 степени, Обладатель Кубка), ООО «Тобольск-нефтехим» (Лидер в номинации Устойчивое развитие), ЗАО «Сибур-Химпром» (Диплом за успешное прохождение аттестации производственной системы).

Кубок призван в кратчайшие сроки максимально широко распространить эти практики во всех отраслях и регионах, создать условия для перехода на новую модель управления с целью повышения производительности человеческого капитала и достижения глобальной конкурентоспособности России.

#### Список литературы

1. Гастев А.К. Трудовые установки. — 3-е изд. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. — 344с.
2. Гастев А.К. Как надо работать. Практическое введение в научную организацию труда. — 3-е изд. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. — 480с.
3. <http://www.leanforum.ru/mod/cup.html>. (дата обращения 30.04.2016).

УДК 666.798.2

Назаров Е.Е., Родимов О.И., Вартанян М.А., Макаров Н.А.

## РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ SiC С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК

**Назаров Евгений Евгеньевич**, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: wilddamages@gmail.com;

**Родимов Олег Игоревич**, студент 2 курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Вартанян Мария Александровна**, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Макаров Николай Александрович**, д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047 Москва, Миусская пл., 9

*В работе показана принципиальная возможность получения композиционного материала на основе карбида кремния с применением в качестве спекающих добавок никеля и смесей на его основе, близких по составу сплавам с постоянным значением термического коэффициента линейного расширения. Предложен лабораторный способ изготовления такого материала, выполнена оценка интегральных структурных, а также механических свойств образцов по величине прочности единичного контакта. Оценено влияние технологических параметров на свойства материала.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, никель, прецизионные сплавы, спекающие добавки.

## DEVELOPMENT OF SiC COMPOSITE CERAMICS DOPED WITH NICKEL-BASED ADDITIVES

Nazarov E.E., Rodimov O.I., Vartanyan M.A., Makarov N.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The paper discusses potential for production of SiC composite ceramics obtained using nickel and nickel-based sintering aids corresponding to invar-type alloys, and a laboratory method for manufacturing thereof. Integrated structural properties of the material were evaluated, as well as mechanical performance (calculated as single contact strength), and the effect of process parameters on these characteristics was described.*

**Keywords:** silicon carbide, nickel, invar alloys, sintering aids.

Карбид кремния является перспективным материалом, находящим применение в различных сферах техники. Тем не менее, данный материал плохо поддается уплотнению без использования спекающих добавок вследствие наличия ковалентных связей и низких коэффициентов самодиффузии. При введении модифицирующих добавок происходит интенсификация процесса спекания, в результате чего прочность и плотность керамического материала существенно возрастают. Таким образом, используя добавки-модификаторы, могут быть получены изделия с заданными эксплуатационными свойствами, что существенно расширяет область применения материалов данного типа.

Отдельной группой стоит выделить спекающие добавки на основе металлов, в качестве которых применяют Co, Fe, Ni, Al, Mo, W и др. [1 – 5]. На основе данных этих исследований, а также работ [6, 7], в которых обсуждается применение металлов в сплавах с бескислородной керамикой, предложено использовать в качестве спекающих добавок металлический никель, а также материалы, по

составу совпадающие с прецизионными сплавами с постоянным значением ТКЛР ( $\alpha$ ).

Сплавы с постоянным значением ТКЛР подразделяют на сплавы с минимальным ( $\alpha \leq 3,5$ ), низким ( $3,5 \leq \alpha \leq 6,5$ ), средним ( $6,5 \leq \alpha \leq 12,0$ ) и высоким его значением ( $\alpha \geq 12,0$ ) [8]. Данные сплавы используют для создания сплавов со стеклами и керамикой в вакуумной и электронной технике. Наиболее широкое применение находят прецизионные сплавы систем Ni – Fe, Fe – Co – Ni, величина ТКЛР которых зависит от количественного соотношения компонентов сплава. Из всего многообразия прецизионных сплавов в работе были выбраны никелевые сплавы с постоянным значением ТКЛР, наиболее близким к таковому у карбида кремния ( $\alpha = 4,8 \cdot 10^{-6} 1/K$ ).

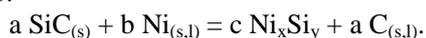
**Экспериментальная часть.** Цель настоящего исследования – разработка состава и способа получения керамического композиционного материала из карбида кремния с применением никельсодержащих спекающих добавок. В данной работе в качестве спекающих добавок использовали металлический никель, а также смеси на его основе, состав которых аналогичен прецизионным сплавам

Ковар (29НК;  $\alpha = 5,2 \cdot 10^{-6}$  1/К) и платинит (42Н;  $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-6}$  1/К).

Спекающие добавки подвергали помолу в планетарной мельнице, используя барабаны и мелющие тела из твердых сплавов. Соотношение материал : мелющие тела составило 1:6, продолжительность измельчения – 30 мин, для добавок сложного состава было реализовано два механизма смешения – сухой и мокрый (в  $CCl_4$ ). Подготовленные добавки смешивали с карбидом кремния мокрым способом в  $CCl_4$ , количество вводимой добавки составляло 5 и 10 мас. % для никеля, 10 и 15 мас. % – для добавок сложного состава. В полученные порошки вводили временную технологическую связку (парафин) в количестве 8 мас. % и формовали образцы в виде балочек размером  $40 \times 6 \times 6$  мм методом одноосного двухстороннего прессования (давление прессования 100 и 150 МПа; образцы, содержащие никель, также прессовали при давлении 200 МПа). Отпрессованные образцы обжигали при температурах 1500 и 1550 °С с выдержкой 1 ч, обжиг проводили в герметичном двухслойном тигле в графитовой засыпке.

Для обожженных образцов определяли величину усадки в обжиге, интегральные структурные характеристики (методом гидростатического взвешивания по методике ГОСТ 2409-95, жидкость насыщения – керосин), а также рассчитывали величину прочности единичного контакта по результатам определения предела прочности при трехточечном изгибе. Полученные результаты приведены в табл. 1, 2.

При использовании в качестве спекающей добавки никеля независимо наблюдалось значительное (от 30 до 50 %) увеличение объема образцов (табл. 1), обусловленное тем, что никель вступает в реакцию с частицами карбида кремния по уравнению:



Количество выделяющихся при таком взаимодействии силицидов никеля оказывается недостаточным для того, чтобы обеспечить хорошее смачивание поверхности карбида и подавить образование углерода (ср. работы [3, 4]). Кроме того, за счет большой (почти в 2 раза) разницы ТКЛР основной фазы и добавки при охлаждении образцов происходит их растрескивание, в результате чего формируется слабосвязанная структура с высокой пористостью.

Зависимости свойств керамики с добавками сложного состава от технологических факторов (способа подготовки и содержания добавки, температуры обжига, давления прессования) носят крайне неоднозначный характер. Так, свойства материала с добавкой состава 29НК (табл. 1) крайне чувствительны как к величине давления прессования, так и к содержанию добавки при сухом способе ее подготовки, но практически никак не зависят от этих параметров при мокром; подобным же образом изменяются свойства образцов керамики с добавкой 42Н (табл. 2).

Анализ микроструктуры и фазового анализа образцов с наибольшей прочностью единичного контакта для составов с добавками 29НК и 42Н, по данным сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, свидетельствует о том, что в процессе обжига в материалах происходит интенсивное образование новых фаз. Для материала с добавкой 29НК основными фазами являются карбид кремния, свободные никель, железо и углерод, выделяются фазы силицида железа, оксинитрида кремния и твердые растворы на основе железа и кобальта. В материале с применением в качестве спекающей добавки 42Н основными фазами оказываются карбид кремния, свободные углерод, железо и никель, также отмечено образование оксинитрида кремния и выделение диоксида кремния.

Таблица 1. Свойства образцов с добавкой состава 29НК

Массовое содержание добавки, %	Температура обжига, °С	Давление прессования, МПа	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Линейная усадка, %	Прочность единичного контакта, мН
Сухой способ подготовки						
10	1500	100	59,6	2,03	-	-
	1500	150	40,6	2,24	-8,36	0,1
15	1500	100	25,2	2,32	-5,41	1,03
	1500	150	24,6	2,30	-7,74	1,06
	1550	100	44,9	2,02	-6,76	0,08
	1550	150	49,7	2,02	-7,37	0,06
Смешивание в $CCl_4$						
10	1500	100	28,4	2,27	-5,79	0,37
	1500	150	24,8	2,17	-5,41	0,54
	1550	100	48,7	1,95	-4,91	0,32
	1550	150	44,4	2,25	-6,17	0,29
15	1500	100	37,2	1,98	-4,18	0,35
	1500	150	43,0	2,03	-4,53	0,41
	1550	100	48,4	1,96	-6,16	0,27
	1550	150	22,5	2,45	-5,81	0,49

Таблица 2. Свойства образцов с добавкой состава 42Н

Массовое содержание добавки, %	Температура обжига, °С	Давление прессования, МПа	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Линейная усадка, %	Прочность единичного контакта, мН
Сухой способ подготовки						
10	1500	100	39,6	2,05	-5,16	0,23
	1500	150	34,9	2,1	-5,29	0,12
	1550	100	40,4	2,02	-5,91	0,35
	1550	150	44,3	1,98	-5,40	0,20
15	1500	100	21,9	2,09	-6,47	0,65
	1500	150	22,2	2,14	-6,27	0,92
	1550	100	23,7	2,17	-5,91	0,73
	1550	150	25,8	2,20	-5,89	0,68
Смешивание в СС1 <sub>4</sub>						
10	1500	100	30,5	2,20	-5,41	0,53
	1500	150	27,4	2,26	-6,02	0,65
	1550	100	40,5	2,08	-3,56	0,22
	1550	150	39,2	2,10	-5,54	0,17
15	1500	100	34,6	2,16	-5,40	0,54
	1500	150	43,1	2,07	-5,02	0,15
	1550	100	43,8	2,06	-5,79	0,08
	1550	150	39,7	2,13	-5,65	0,28

**Выводы.** Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы о влиянии технологических факторов (способ подготовки добавки, давление прессования, температура обжига) на свойства керамики с никельсодержащими спекающими добавками. Увеличение содержания добавки сложного состава (29НК, 42Н) благоприятно сказывается на керамических и механических свойствах образцов при выборе сухого способа подготовки исходной шихты. При мокром способе смешивания наблюдается обратная зависимость (снижение кажущейся плотности образцов и уменьшение прочности единичного контакта). Увеличение давления прессования не приводит к существенным изменениям в свойствах образцов. Температура обжига является определяющим параметром, оказывающим наибольшее влияние на свойства полученного материала. С ростом температуры для всех составов наблюдается увеличение открытой пористости и ухудшение механических свойств образцов.

Таким образом, оценив влияние различных технологических факторов на свойства материала на основе карбида кремния с применением металлов и сплавов в качестве спекающих добавок, можно предложить наиболее рациональный способ его получения. Данный способ предусматривает использование в качестве спекающей добавки никелевого сплава 29НК в количестве 15 мас. %, сухой способ подготовки спекающей добавки, и обжиг при температуре 1500 °С. Анализ формирующегося в процессе обжига фазового состава и микроструктуры материала свидетельствует о том, что дальнейшие исследования необходимо вести в направлении оптимизации условий обжига.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Госзадания, соглашение № 10.6309.2017/БЧ.*

#### Список литературы

1. A. Noviyanto, Dang-Hyok Yoon. One component metal sintering additive for  $\beta$ -SiC based on thermodynamic calculation and experimental observations // *Mat. Res. Bul.* 2011. P. 1186-1191.
2. V. Bougiouri, R. Voytovych, O. Dezellus, N. Eustathopoulos. Wetting and reactivity in Ni-Si/C system: experiments versus model predictions // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42, Issue 6. P. 2016-2023.
3. G.W. Liu, M.L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone. Survey on wetting of SiC by molten metals // *Ceramics International*. 2010. Vol. 36, Issue 4. P. 1177-1188.
4. A. Tsoga, S. Ladas, P. Nikolopoulos. Correlation between the oxidation state of  $\alpha$ -SiC and its wettability with non-reactive (Sn) or reactive (Ni) metallic components and their binary Si-alloys // *Acta Mater.* 1997. Vol. 45, Issue 9. P. 3515-3525.
5. O. Maillart, F. Hodaj, V. Chaumat, N. Eustathopoulos. Influence of oxygen partial pressure on the wetting of SiC by a Co-Si alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 495, Issues 1-2. P. 174-180.
6. M. Naka, I. Okamoto, Y. Arata. Joining Mechanism of Ceramics to Metals Using an Amorphous Titanium-based Filler Metal // *Mater. Sci. Eng.* 1988. Vol. 98. P. 407-410.
7. Z. Lei, L. Xiaohong, H. Jinbao, S. Qiang, Z. Fuli. Bonding of Cf/SiC composite to Invar alloy using an active cement, Ag-Cu eutectic and Cu interlayer // *Applied Surface Science*. Vol. 258, Issue 24. P. 10053-10057.
8. Молотиллов Б.В. Прецизионные сплавы: справ. М.: «Металлургия», 1974. 448 с.

УДК 519.25.256

Щербаков С.Г., Чередниченко А.Г., Федорков В.Г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ 4-(4'-ЙОДФЕНИЛ)СТИЛЬБЕНА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

**Щербаков Сергей Геннадьевич** – начальник отделения, АО «Институт физико-технических проблем», Россия, г. Дубна Московской области

**Федорков Виктор Георгиевич** – к.т.н., доцент, директор АО «Институт физико-технических проблем», Россия, г. Дубна Московской области

**Чередниченко Александр Генрихович** – д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов; e-mail: [san@rctu.ru](mailto:san@rctu.ru)

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

*В ходе проведенных исследований изучено влияние 4-(4'-йодфенил)стильбена на световые характеристики образцов пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола и пара-терфенила. Показано, что увеличение содержания пара-терфенила и 4-(4'-йодфенил)стильбена приводят к уменьшению светового выхода и времени высвечивания синтезированных образцов материалов. Оптимизация состава позволила получить полистирольный пластмассовый сцинтиллятор с временем высвечивания 0,76 нс.*

**Ключевые слова:** дозиметрия, органические люминофоры, пластмассовые сцинтилляторы

## STUDY OF THE INFLUENCE 4-(4'-IODOPHENYL)STILBENE ON LUMINESCENT PROPERTIES OF PLASTIC SCINTILLATORS

Scherbakov Sergey Gennadyevich, Cherednichenko Aleksandr Genrihovich\*, Fedorkov Victor Georgievich  
Joint Stock Company " INSTITUTE OF PHYSICAL-TECHNICAL PROBLEMS", Dubna, Russia

\* D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,

*The studies have examined the influence of 4-(4'-iodophenyl)stilbene on the light characteristics of the samples of plastic scintillators. It was shown that the increase of the content of para-terphenyl and 4-(4'-iodophenyl)stilbene led to the decrease in light output and time glow of plastic scintillators. Optimization of the samples composition allowed us to obtain a plastic scintillators with the time glow 0,76 ns.*

**Key words:** dosimetry, organics luminophores, plastic scintillators

В настоящее время вопросы мониторинга состояния окружающей среды играют огромное значение для обеспечения нормальной жизнедеятельности человечества. Большое внимание в этом плане уделяется организации процесса достоверного дозиметрического контроля. Для детектирования различных видов излучений кроме неорганических материалов часто используют различные органические соединения. На их основе сегодня изготавливаются монокристаллические, жидкостные и пластмассовые сцинтилляционные счетчики. Особый интерес в этом плане представляют замещенные полифенилены (производные пара-терфенила, пара-кватерфенила и пара-квинквифенила). Важными достоинствами этих соединений являются широкий спектр измерений, высокая химическая и радиационная стойкость. Различные полифенилены с успехом используются также в лазерной технике, медицине, биологии, производстве красителей, осветительного оборудования, машиностроении [1-3].

### Экспериментальная часть

Технология изготовления пластмассовых сцинтилляторов предусматривает размещение соответствующего активатора (люминофора) в прозрачном полимерном материале. В качестве полимерной матрицы часто используют полистирол, полиметилметакрилат или их замещенные аналоги [1-3]. Особый интерес представляют «быстродействующие» пластмассовые сцинтилляторы. Они востребованы в процессах, где необходимо высокое временное разрешение (в детекторах импульсных потоков излучения; в счетчиках гамма-потоков высокой интенсивности; для детектирования частиц по времени пролета). Так, для широко известного пластмассового сцинтиллятора, содержащего в качестве активатора пара-терфенил с добавлением 1,4-ди-(2,5-фенилоксазолил)бензола (РОРОР), длительность свечения на половине высоты светового импульса составляет около 2,5 нс. Эта длительность определяется в основном скоростью переноса энергии электронного возбуждения от полимерной основы к молекулам активатора и скоростью их релаксации. Для повышения «быстродействия»

датчика необходимо добиться уменьшения времени процессов переноса энергии внутри полимерной матрицы. Известно, что скорость переноса энергии возбуждения от полимерной матрицы на молекулы активатора возрастает по мере увеличения степени перекрытия спектров поглощения использованного активатора со спектром излучения материала матрицы. Также она увеличивается при повышении концентрации активатора за счет уменьшения среднего межмолекулярного расстояния. Примером повышения быстродействия при увеличении концентрации активатора могут служить сцинтилляторы фирмы Vicron BC-414 – BC-420, изготовленные из поливинилтолуола с использованием 4 мас.% активатора PBD. Время высвечивания у этих сцинтилляторов составляет 1,6 – 1,8 нс. Однако для более качественного детектирования необходимо иметь показатель времени высвечивания менее 1,0 нс при световом выходе не ниже 0,07 уесв (условных единиц светового выхода). Известно, что уменьшить время высвечивания можно также за счет использования веществ, способных тушить возбужденное состояние молекул активатора. Например, при введении в состав сцинтиллятора 1,0 мас.% бензофенона время высвечивания уменьшается до 0,7 нс. Однако при этом в 5-6 раз снижается световой выход образца полученного материала.

Более предпочтительным выглядит применение в качестве добавки веществ, содержащих заместители, улучшающие внутримолекулярную конверсию. Такими заместителями могут быть атомы галогенов с большой молекулярной массой (брома и йода). При этом могут быть достигнуты хорошие результаты по соотношению характеристик быстродействие-световыход.

В результате проведенных исследований в качестве добавки был выбран 4-(4'-йодфенил)стильбен (IPhSt). Это соединение имеет максимум полосы поглощения  $\lambda_{\max} = 320$  нм и максимум полосы люминесценции  $\lambda_{\text{Lum}} = 320$  нм. При этом время жизни возбужденного состояния молекул 4-(4'-йодфенил)стильбена составляет около 0,66 нс [4].

В ходе экспериментов нами были изготовлены по стандартной методике серии образцов сцинтилляторов на основе полистирола с различным содержанием пара-терфенила (pTh) и 4-(4'-йодфенил)стильбена. После полимеризации полученные образцы для придания определенных геометрических размеров подвергались механической обработке с полировкой. В результате конечные образцы перед испытаниями представляли собой прозрачные диски диаметром 15 мм и толщиной 1,5 мм (рис. 1).

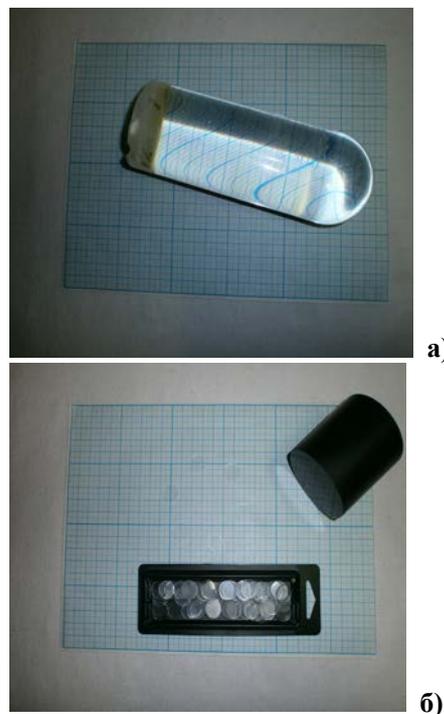


Рис. 1. Образцы сцинтилляционных материалов после полимеризации (а) и после механической обработки (б).

Для получения количественной информации по световым характеристикам изготовленных образцов была использована установка «Фотон» АО «Институт физико-технических проблем» г. Дубна. Эта установка представляет собой оригинальный временной спектрометр и позволяет проводить исследование процесса свечения сцинтилляционных материалов в большом диапазоне изменения интенсивности, исключает влияние длительности импульсов ФЭУ на временное разрешение и погрешность измерений при оптимальном соотношении сигнал-шум.

В ходе определения световых характеристик образцы сцинтилляторов возбуждались от источника Стронций-Иттрий-90 с энергией 546 КэВ. Используемый в установке Черенковский радиатор представляет собой цилиндр диаметром 9 мм и высотой 6 мм, изготовленный из кварца, соединенный с фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) «Hamamatsu» с помощью оптической смазки. Сигнал счетчика формируется обычным дискриминатором с фиксированным порогом, выходной сигнал которого используется для запуска временного-цифрового преобразователя. Второй ФЭУ «Hamamatsu» используется для детектирования одиночного фотона, выходящего с торцевой поверхности образцов. Фотонный счетчик настраивается на однофотонный режим с помощью специальной диафрагмы, которая уменьшает регистрируемый сигнал до среднего значения (приблизительно 0,01 фотоэлектрона). Такое ослабление излучения необходимо для поддержания низкой степени вероятности регистрации двух и более фотоэлектронов от одной световой вспышки. Однофотонный сигнал от регистрирующего ФЭУ формируется дискриминатором со следящим порогом, выходной сигнал которого используется

как стоп-сигнал для временного-цифрового преобразователя. Вид кинетической кривой сцинтилляционного импульса изготовленных образцов пластмассовых сцинтилляторов представлен на рисунке 2.

Определенные с помощью установки «Фотон» технические характеристики полученных образцов пластмассовых сцинтилляторов представлены в таблице № 1. Их анализ показал, что увеличение содержания пара-терфенила с 3,0 мас. % до 4,0 мас. % приводит к снижению световыхода (с 0,077 уесв до 0,074 уесв) и времени высвечивания (с 0,72 нс до 0,62 нс) при фиксированном содержании 4-(4'-йодфенил)стильбена в синтезированном материале 0,6 мас. %. Аналогичная тенденция была выявлена при повышении фиксированного содержания 4-(4'-йодфенил)стильбена до 1,8 мас. % (табл.1). Следует отметить, что дальнейшее увеличение содержания пара-терфенила в исследуемых образцах полистирольных сцинтилляторов с целью уменьшения времени высвечивания было невозможно, т.к. величина в 4,0 мас. % соответствует предельной растворимости данного активатора в полимерной матрице.

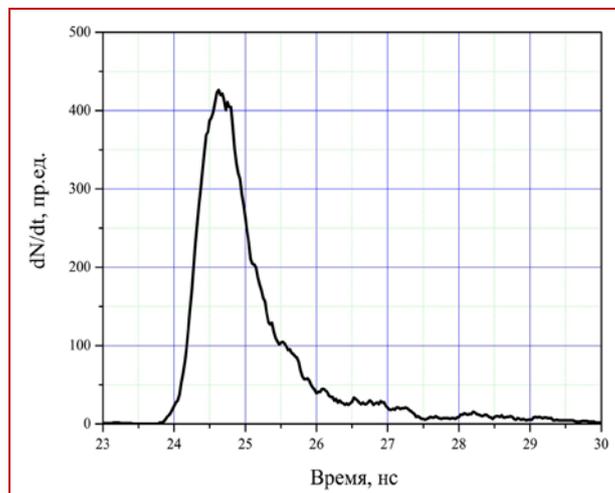


Рис. 2. Кинетическая кривая сцинтилляционного импульса изготовленных образцов

При фиксированном содержании пара-терфенила 3,0 мас. % увеличение концентрации 4-(4'-йодфенил)стильбена от 0,3 мас. % до 1,8 мас. % приводит к снижению светового выхода от 0,081 уесв до 0,059 уесв и времени высвечивания с 0,76 нс до 0,54 нс (табл. 1).

Таблица № 1. Технические характеристики исследованных образцов пластмассовых сцинтилляторов

№ образца	Содержание 4-(4'-йодфенил)стильбена мас. %	Содержание пара-терфенила, мас. %	Световой выход, уесв	Время высвечивания, нс	Отношение световыход/время
1	0,3	3,0	0,081	0,76	0,106
2	0,6	3,0	0,072	0,58	0,124
3	1,8	3,0	0,059	0,54	0,109
4	0,6	3,0	0,077	0,72	0,107
5	0,6	4,0	0,074	0,62	0,119
6	1,8	3,0	0,063	0,63	0,100
7	1,8	4,0	0,059	0,57	0,104

### Выводы

Исходя из полученных результатов, нами был определен оптимальный состав пластмассового сцинтиллятора на основе полистирольной матрицы, пара-терфенила и 4-(4'-йодфенил)стильбена (полистирольная матрица; 3,0 мас. % пара-терфенила и 0,3 мас. % 4-(4'-йодфенил)стильбена), который в ходе проведенных испытаний показал хорошие технические характеристики (световыход 0,081 уесв и время высвечивания 0,76 нс). Найденное соотношение компонентов было использовано для промышленного производства пластмассового сцинтиллятора ПС-Б2.

### Список литературы

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
2. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.
3. Бритвич Г.И., Бреховских В.В., Семенов В.К., Холоденко С.А. Основные характеристики полистирольных сцинтилляторов производства ИФВЭ. Протвино. ФГБУ ГНЦ ИФВЭ, 2013. 38 с.
4. Патент SU 963225 А. Способ получения 4-(4'-йодфенил)стильбена. Опубл. 07.10.83.

УДК 661.143

Чередниченко А.Г., Усов Н.Н.

## ИДЕНТИФИКАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Чередниченко Александр Генрихович** – д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, e-mail: [san@rctu.ru](mailto:san@rctu.ru)

**Усов Николай Николаевич** – д.т.н., профессор, главный конструктор  
ОАО «ЦНИИ»ЦИКЛОН» Москва, Россия, 107497, Москва, Щелковское ш., д.77

*В ходе проведенных исследований показано, что для идентификации электролюминесцентных материалов неизвестного строения и состава на первом этапе необходимо использовать сочетание методов масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и элементного термического анализа. Это позволяет определить принадлежность рассматриваемого соединения к определенному классу и составить маршрутную карту дальнейшего эксперимента с целью получения точных данных по строению и составу анализируемого материала.*

**Ключевые слова:** органические электролюминофоры, анализ люминофоров, ОСИД-технология

### IDENTIFICATION ANALYSIS OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT MATERIALS

Cherednichenko Aleksandr Genrihovich<sup>1</sup>, Usov Nikolay Nikolaevich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, \*e-mail: [san@rctu.ru](mailto:san@rctu.ru)

<sup>2</sup>Open Joint Stock Company "CENTRAL RESEARCH INSTITUTE CYCLONE", Moscow, Russia

*The combination of mass spectrometry with inductively coupled plasma and thermal elemental methods in the first stage of identification analysis of organic electroluminescent materials was studied. These studies allowed us to obtain information on the structure and composition of the simples of organic electroluminescent compounds.*

**Key words:** organics electroluminophores, analysis of luminophores, OLED-technology

Высокие темпы развития органической электроники в значительной мере определяются возможностями синтеза и дальнейшего промышленного использования новых полупроводниковых органических и координационных электролюминесцентных соединений. Большие успехи сегодня достигнуты в производстве полноцветных средств отображения информации различного назначения [1-3]. В настоящее время все ведущие мировые производители электронной техники занимаются синтезом и исследованием свойств новых эмиссионных материалов для органической электроники. К сожалению, отечественные производители дисплейной и светодиодной продукции на основе органических компонентов используют эмиссионные и вспомогательные материалы импортного производства. При этом однотипная продукция различных производителей часто имеет разные показатели по качеству и составу, что приводит к существенным трудностям при получении кондиционных светоизлучающих устройств и необходимости постоянного подбора условий осуществления технологического процесса.

В результате происходит неоправданный перерасход исходных реагентов и увеличение себестоимости конечной продукции. Следует также отметить, что электролюминесцентные

органические материалы зарубежных производителей часто поступают к потребителю без указания конкретного состава и структуры в специально маркированном виде. Для производственного применения указывается лишь их функциональное назначение. Поэтому на стадии входного контроля возникает задача не только определения качественных показателей, но и вопросы идентификационного плана, решение которых требует анализа строения и состава поступивших в производство материалов.

#### Экспериментальная часть

Современное органический светоизлучающий диод или устройство (ОСИД), несмотря на свое название, представляет собою гибридную наноразмерную структуру, при производстве которой используются неорганические, органические и координационные соединения различного функционального назначения. Поэтому для решения задач по идентификации исходных продуктов, строение и состав которых неизвестен, на первоначальном этапе исследований необходимо провести отнесение анализируемого образца к конкретному классу химических соединений. Это необходимо сделать для того, чтобы точно определить последовательность дальнейших действий. Дело в том, что материалы разных классов обладают различной химической и термической

стабильностью. Поэтому алгоритм аналитических исследований должен учитывать возможные варианты поведения материала и вероятность его деструкции в ходе анализа с возможностью получения некорректных результатов. Так, например, большинство координационных соединений европия с органическими лигандами, используемые в органической электронике в качестве эмиссионных материалов красного цвета свечения, разлагаются при проведении хроматографического анализа. Этот факт исключает возможность применения, например, хромато-масс-спектрометрии и других хроматографических методов при изучении свойств подобных электролюминесцентных материалов.

Проведенные исследования показали, что наиболее подходящим для первичной идентификации органических электролюминесцентных материалов неизвестного строения и состава является сочетание методов масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и элементного термического анализа. Например, при исследовании образца дырочно-транспортного материала с маркировкой РЕНТ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой было показано отсутствие в числе базовых элементов каких либо металлов, что позволяет отнести анализируемый объект к классу органических соединений. При этом содержание основного вещества составило 99,9987 % масс., что фактически соответствует чистоте исследуемого материала по неорганическим примесям [4-5]. В настоящее время наиболее известным и востребованным органическим материалом этого функционального назначения является N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидин (рис.1).

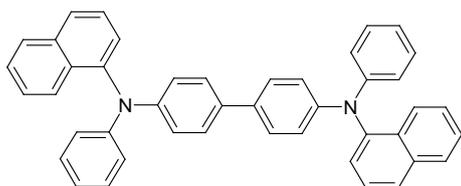


Рис.1. Структурная формула N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина

В тоже время, элементный термический анализ показал хорошее совпадение экспериментальных данных образца материала и аналогичных расчетных значений содержания основных элементов в N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидине:

**эксперимент** С=89,86 %; 89,82 %; % Н=5,37 %; 5,39%; % N=4,79 %; 4,81 %;

**расчет:** С=89,75 %; Н=5,49 %; N=4,76 %.

Результаты элементного термического анализа подтвердили предположение о возможном строении анализируемого продукта. Для известных материалов дальнейшие исследования в этом случае сводятся к определению основных физико-

химических параметров и сравнению полученных величин со справочными данными [6]. Однако, в случае идентификационного определения электролюминесцентных материалов элементный термический анализ позволяет отличать неорганические и координационные соединения, которые масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (в случае наличия в их составе определенного металла) определить не может.

В случае неизвестных электролюминесцентных соединений, физико-химические данные которых отсутствуют в научно-технической литературе, необходимо использовать другие методы анализа, позволяющие получить более подробные сведения о строении и составе анализируемого материала. Для органических и координационных электролюминесцентных соединений к ним относятся  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопия и жидкостная хромато-масс-спектрометрия (LCMS).

На рис.2 представлены данные  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии образца исследуемого дырочно-транспортного материала в растворе дейтерированного хлороформа ( $\text{CDCl}_3$ ). Полученные значения химических сдвигов полностью соответствуют аналогичным значениям для N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина, приведенным в научно-технической литературе [3].

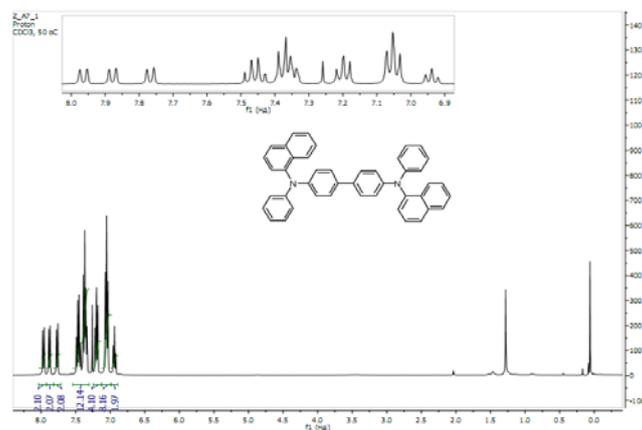


Рис.2. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР раствора образца дырочно-транспортного материала в  $\text{CDCl}_3$

Полученные экспериментальные данные были подтверждены при дальнейшем анализе образца методом хромато-масс-спектрометрии (рис. 3). Значение массы молекулярного иона 589,5 у.е., определенное в ходе эксперимента, соответствовало расчетному значению протонированной формы N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина ( $M+1=589,7$ ). Таким образом, экспериментально найденная молекулярная масса анализируемого соединения  $M=588,5$  у.е. в пределах ошибки анализа справочной молекулярной массе N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина.

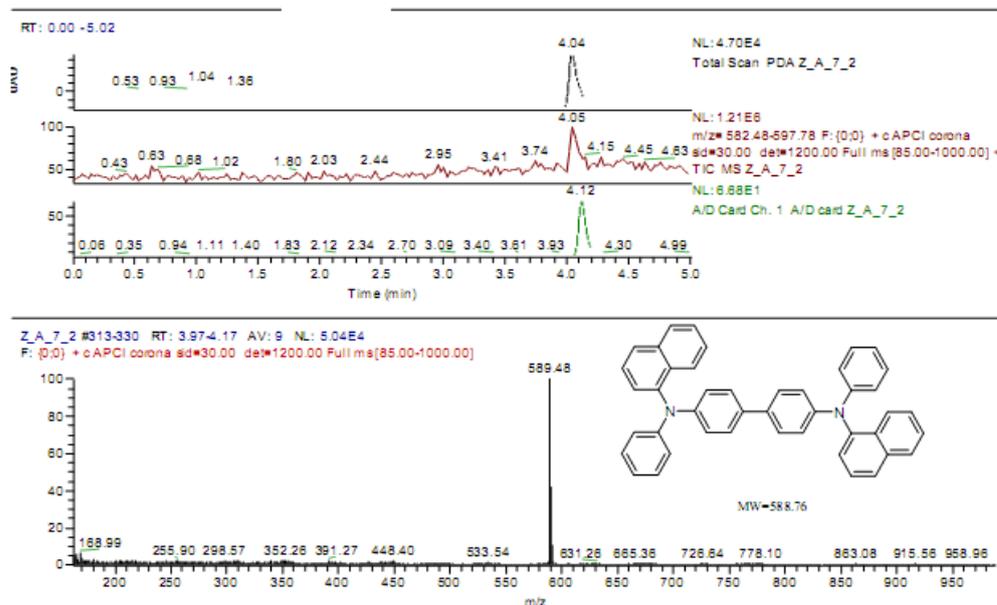


Рис.3. Результаты жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LCMS) образца дырочно-транспортного материала

Исследование спектров люминесценции порошка дырочно-транспортного материала РЕНТ показало, что эмиссионная полоса имеет максимум при 448 нм. В растворе тетрагидрофурана за счет сольватационных эффектов органического растворителя полоса люминесценции несколько смещается в коротковолновую область  $\lambda_{\max} = 441$  нм. В обоих случаях полученные люминесцентные характеристики хорошо согласуются с литературным данным по эмиссии N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина и соответствуют синей области спектра [4].

#### Выводы

Проведенные исследования показали, что для идентификации электролюминесцентных материалов неизвестного строения и состава, применяемых в производстве органических светоизлучающих устройств, на первом этапе целесообразно использовать методы масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в сочетании с элементным термическим анализом. Это позволяет точно определить принадлежность исследуемого образца материала к определенному классу и правильно составить маршрутную карту дальнейших экспериментов для получения точной информации по составу и строению анализируемых образцов химических соединений.

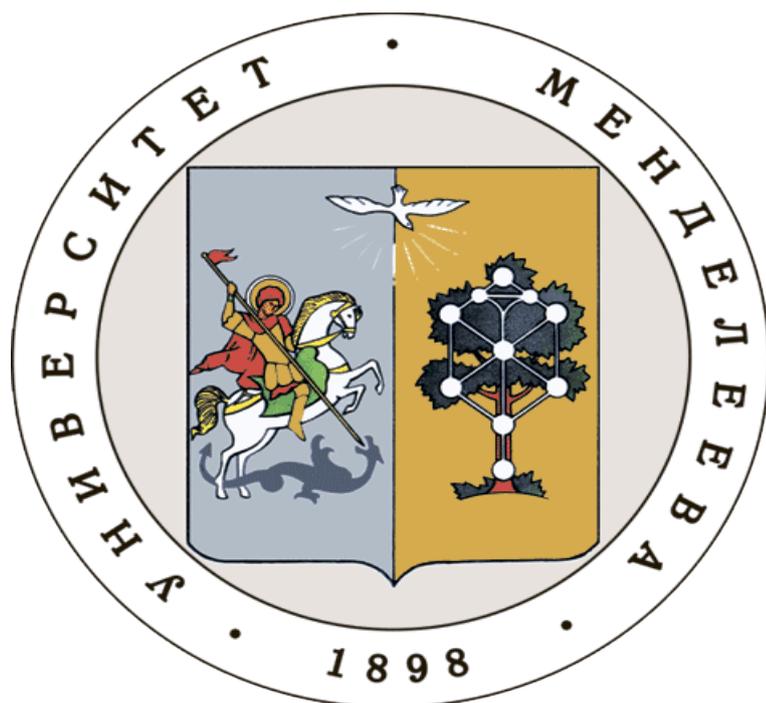
В ходе проведенных экспериментов было доказано, что анализируемый образец дырочно-транспортного материала РЕНТ представляет, собою высокочистый порошок N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина с содержанием основного вещества не менее 99,9987 % масс.

Представленные результаты были получены в ходе выполнения государственного контракта № 16411.4432017.11.174 от 13.12.16 г., идентификатор 17705596339160012550.

#### Список литературы

1. F.So. Organic electronics. Materials. Processing. Devices and Application. New York.: CRC Press. 2010. 568 p.
2. М.Н.Бочкарев, А.Г.Витухновский, М.А.Каткова. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н.Новгород.: Деком., 2011. 359 с.
3. Усов Н.Н., Грачёв О.А., Кондрацкий Б.А., Котовский О.А., Новичков А.А., Нуриев А.В., Чердниченко А.Г. Микродисплеи на основе органических светодиодов МД01 // Современная электроника. 2016. №1. С.34-37.
4. Чердниченко А.Г. Синтез и практическое использование N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина в технологии органических светоизлучающих устройств // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 5. С.78-81.
5. Чердниченко А.Г., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Применение масс-спектрометрических методов анализа для количественной оценки состава неорганических примесей в электролюминесцентных материалах на основе европия // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX, № 3. С. 142–144.
6. УР.Сильверстейн, Ф.Вебстер, Д.Кимл. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. 2012. 557 с.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXI**

**№ 1 (182)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9