

ISSN 2587-9006 (Print)
ISSN 2949-3722 (Online)



Воронежский государственный
технический университет

Химия, физика и механика
материалов

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выпуск 2(41), 2024

ISSN 2587-9006 (Print)
ISSN 2949-3722 (Online)

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

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
- ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
- ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ
- ПЕРСОНАЛИИ

Выпуск № 2 (41), 2024

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит 4 раза в год

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

Адрес учредителя и издателя: 394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

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

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

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

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

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

Редакционная коллегия:

д-р техн. наук, проф. О.В. Артамонова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Д.Е. Барабаш (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р техн. наук, проф. Л.И. Бельчинская (г. Воронеж, ВГЛУ); д-р физ.-мат. наук, проф. П.А. Головинский (г. Воронеж, ВГТУ); д-р хим. наук, проф. А.Ю. Завражнов (г. Воронеж, ВГУ); д-р хим. наук, проф. А.Н. Зяблов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф., академик РАН В.М. Иевлев (г. Москва, МГУ); д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р физ.-мат. наук, проф. Ю.Е. Калинин (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. В.А. Козлов (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук Д.Н. Коротких (г. Москва, МГСУ); д-р геогр. наук, проф. С.А. Куролап (г. Воронеж, ВГУ); д-р техн. наук, проф. С.И. Лазарев (Тамбов, ТГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); д-р техн. наук, проф. С.Л. Подвальный (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. К.К. Полянский (г. Воронеж, ВФ РЭУ им. Г.В. Плеханова); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р хим. наук, проф. А.М. Самойлов (г. Воронеж, ВГУ); д-р хим. наук, проф. В.Н. Семенов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. П.Т. Суханов (г. Воронеж, ВГУИТ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р техн. наук, проф. О.Л. Фиговский (Израиль, Глава Департамента по науке инновационного центра «Альянс народов мира», г. Хайфа); д-р техн. наук, доц. О.Н. Филимонова (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р биол. наук, проф. Н.Н. Харченко (г. Воронеж, ВГЛУ); д-р хим. наук, проф. Н.В. Шелехова (г. Москва, ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»); д-р техн. наук, проф. У.М. Турдалиев (Республика Узбекистан, АндМИ).

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

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

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции.

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

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

тел.: +7(473) 2369350, +7(473)2717617

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

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Небольсин В.А., Вербицкий И.А.

О макрокинетике роста нитевидных нанокристаллов по транспортной схеме
Пар→Жидкая капля→Кристалл..... 4

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Артамонова О.В., Куликова О.Я.

Механизмы самовосстановления современных композитов..... 40

Артамонова О.В., Закатов А.Б.

Экспериментальные исследования самовосстанавливающихся цементных композитов:
Часть 1. Методы аутогенного (неавтономного) самовосстановления..... 59

Артамонова О.В.

Экспериментальные исследования самовосстанавливающихся цементных композитов:
Часть 2. Методы автономного самовосстановления по капсульной и сосудистой
технологиям..... 90

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Шабловский Я.О.

Микроволновая активация растворения кислотоупорных компонентов минерального
сырья..... 117

Перцев В.Т., Чогут А.Р., Шелехова Н.В.

Перспективы применения отходов спиртовой промышленности в производстве
строительных материалов..... 139

ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Усачев А.М., Сиденко А.А.

Оценка морозостойкости щебня из песчаника..... 155

ПЕРСОНАЛИИ

Шмитько Е.И., Усачев С.М., Вихрова Т.Н.

К 100-летию со дня рождения Федина Александра Андреевича..... 163

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.0: 53

**О МАКРОКИНЕТИКЕ РОСТА НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ
ПО ТРАНСПОРТНОЙ СХЕМЕ ПАР→ЖИДКАЯ КАПЛЯ→КРИСТАЛЛ**

В.А. Небольсин*, И.А. Вербицкий

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

**Адрес для переписки: Небольсин Валерий Александрович,*

E-mail: vctmsao13@mail.ru

Рассмотрены вопросы макроскопической кинетики роста нитевидных нанокристаллов (ННК) полупроводников без исследования атомно-молекулярной стороны процессов, что позволяет изучить закономерности основного химического взаимодействия и исключить влияние побочных явлений. Показано, что на чисто химические ростовые реакции образования ННК накладываются физические процессы, прежде всего явления переноса вещества от фазы к фазе и передачи энергии (диффузия, теплообмен и др.), в литературе имеются противоречивые данные о характере влияния различных факторов на скорость роста кристаллов и существуют неоднозначные оценки лимитирующей стадии. Определено, что для правильного описания кинетики роста ННК полупроводниковых материалов нельзя игнорировать влияние всей совокупности параметров ростовых режимов, таких как давление прекурсора, температура, скорость потока, тип катализатора, кристаллографическая ориентация и др., на баланс физико-химических процессов.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, скорость роста, кремний, катализатор, режимы роста, лимитирующая стадия

**MACROKINETICS OF NANOWIRES GROWTH BY TRANSPORT
SCHEME OF VAPOUR→LIQUID DROPLET→CRYSTAL**

V.A. Nebol'sin, I.A. Verbitskiy*

Voronezh State Technical University,

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

**Address for correspondence: Valery A. Nebol'sin, E-mail: vcmsao13@mail.ru*

Macroscopic growth kinetics of semiconductor nanowires (NWs) without investigation of the atomic-molecular side of the processes, which allows us to study the regularities of the main chemical interaction and exclude the influence of side phenomena. It is shown that purely chemical growth processes are superimposed on physical ones, first of all transfer phenomena (diffusion, heat transfer, etc.), there are contradictory data in the literature on the nature of the influence of various factors on the growth rate of NWs and there are ambiguous estimates of the limiting stage. It is determined that for a correct assessment of the growth kinetics of NWs growth of semiconductor materials, the influence of the whole set of parameters of growth modes, such as precursor pressure, temperature, flow rate, catalyst type, crystallographic orientation, etc., on the balance of physico-chemical processes cannot be ignored.

Keywords: nanowires, growth rate, silicon, catalyst, kinetic modes, limiting stage

Введение. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы (ННК), технологические процессы получения которых сегодня активно разрабатываются, благодаря своим поистине уникальным свойствам, могут стать кристалльной основой для развития электроники в мире на ближайшие 50 лет. Особые свойства ННК определяются тремя важными характеристиками: наноскопическими размерами, практически идеальным совершенством структуры и вытянутой формой, которая позволяет считать их квазиодномерными объектами, а также собственными природными свойствами материала (например, рекордной прочностью для ННК металлов (Me) или высочайшими пределами упругой дефор-

мации для ННК полупроводников). Возможности этих перспективных кристаллов широко изучаются сегодня как в рамках широких научно-исследовательских инициатив государственных институтов (Гарвардский (США), Лундский (Швеция), Хоккайдский (Япония) университеты, институт им. М. Планка (Германия) и др.) и крупнейших электронных компаний мира (IBM, Интел, Хитачи и др.), так и узконаправленных проектов, проводимых новыми фирмами, финансируемыми венчурным капиталом (AlixLabs, Obducat, Mittre и др.). Для использования непревзойденных свойств ННК необходимо наладить их массовое производство. Однако сейчас мировая индустрия стоит перед знакомой дилеммой «курицы и яйца». Серьезные проблемы заключаются, во-первых, в неразработанности производственных технологий синтеза ННК вследствие недостаточного понимания механизмов управляемого роста, и, во-вторых, в несовершенстве способов введения квазиодномерных кристаллов в другие технологические продукты.

Важным параметром управления процессом роста ННК считается скорость роста кристаллов. К настоящему времени экспериментально установлены различные режимы роста ННК кремния, германия, арсенида галлия и др. из газовой фазы, определены последовательные стадии доставки питающего материала [1-10]. Однако в литературе имеются противоречивые мнения относительно характера влияния различных факторов на скорость роста ННК и лимитирующую стадию, а также остается открытым вопрос теоретического описания макрокинетики процесса роста ННК.

Кинетика роста ННК изучалась во многих работах. Первые кинетические описания ПЖК-роста ННК Si и GaAs из Au-сплава были предприняты Гиваргизовым в 1975 году [2]. Он исследовал зависимость скорости роста ННК (вискерров) Si субмикронных размеров от разности химических потенциалов материалов в парах, жидкости и твердой фазах и установил квадратичный закон роста ННК, для которого лимитирующей стадией является кристаллизация на границе кристалл/жидкость. Отличительная особенность такого роста – возрастающая зависимость длины кристаллов от диаметра (радиуса r) ННК. В последую-

Щетинин с сотр. [4] определили диффузионный режим в качестве основного режима, контролирующего рост вискеро́в Si в открытой хлоридно-водородной системе при температурах 1000-1100°C. В их экспериментах наблюдалась убывающая зависимость скорости роста от радиуса ННК $V=f(r)$. В 2004 году Дубровский и др. [6] обобщили теорию Гиваргизова и на основании рассмотрения адсорбции и десорбции адатомов на подложке и боковой поверхности ННК пришли к выводу об диффузионно-стимулированном росте в методах газофазной эпитаксии в результате прямого попадания атомов вещества из пара в каплю жидкости и о диффузионно-стимулированном росте ННК GaAs в методах молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Считается, что в случае МПЭ прямое поступление атомов из газообразной фазы в каплю и на боковую поверхность вертикальных нановискеро́в обычно мало, поэтому в уравнении для концентрации адатомов можно учитывать лишь диффузионный и адсорбционно-десорбционный вклады с поверхности подложки. По оценкам данных авторов, для самых тонких ННК с радиусом $R \sim 10$ нм адсорбция-десорбция на подложке и боковых стенках кристаллов и диффузия адатомов с поверхности подложки к вершинам нановискеро́в контролируют скорость роста.

Боотсма и Гассен [1] на основе полученной линейной зависимости скорости роста ННК кремния от давления силана, а также Козенков с соавт. [11] на основании учета концентрации Si на поверхности расплава считают, что лимитирующей стадией роста ННК является химическая реакция на границе жидкость/пар.

В работе [12] рассматривалась альтернативная модель кинетики роста нановискеро́в, которая состоит в том, что в качестве контролирующей рост стадии выступает объемная твердотельная диффузия атомов осаждаемого материала в твердом растворе каталитической частицы на вершине ННК. При этом считается, что частица на вершине нановискера является твердой, то есть рост происходит по механизму пар-кристалл-кристалл.

Цель настоящей работы – на основании имеющейся в литературе информации о кинетике ростовых процессов и собственных результатов проанализи-

ровать кинетические характеристики и установить общие закономерности, определяющие скорость роста ННК.

Анализ сведений о кинетике роста ННК

Для выращивания ННК используются два основных метода - газофазной эпитаксии (ГФЭ) и МПЭ. В методах ГФЭ во многих химических системах газофазные процессы близки к равновесным, а в методе МПЭ процесс носит существенно неравновесный характер. Имеющиеся данные о кинетике роста ННК элементарных полупроводников и соединений этими методами неоднозначны. Скорость роста ННК V можно определить, как изменение длины кристалла l в единицу времени t ($V=dl/dt$) в результате перехода потока атомов кристаллизующегося материала из жидкой фазы катализатора в твердую через границу кристалл/жидкость

$$\frac{\Delta\mu}{\Omega_{LS}} \left(\frac{dl}{dt} \right) = \pi r^2 \alpha_{SV} J_n, \quad (1)$$

где $\Delta\mu$ - изменение химического потенциала атомов кристаллизующегося вещества при переходе из капли жидкости в кристалл (Дж), Ω_{LS} - объем, занимаемый одним атомом в кристалле (м^3), α_S - удельная свободная поверхностная энергия твердой фазы ($\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$), $J_n = J_c - J_e$ - поток атомов из жидкой фазы катализатора в твердую ($\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), J_c - поток осаждения атомов в капле в процессе конденсации, J_e - атомный поток испарения вещества из капли катализатора.

Наиболее часто фиксируемые абсолютные значения скорости роста ННК находятся в диапазонах (0,1-25) нм/с или (0,1-2,5) мкм/с. Размерные зависимости скорости роста ННК, полученные разными авторами, имеют противоречивый характер. По одним данным скорость роста ННК с увеличением радиуса ННК возрастает, а по другим уменьшается (рис. 1 а, b и рис. 2 а-d). В последнем случае экспериментальные точки зависимости длины ННК l от их радиуса r хорошо укладываются на кривую $l(r) = \text{const}/r$.

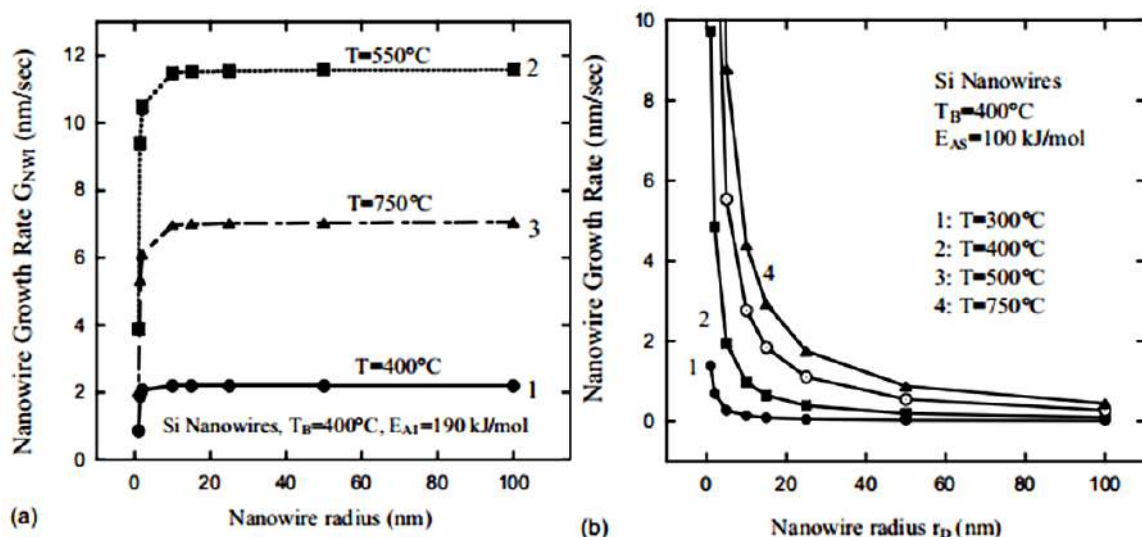


Рис. 1. Зависимости скорости роста ННК Si от радиуса кристалла [8]: а) при адсорбционно-контролируемом росте (кривые 1–3 соответствуют температурам 400, 550 и 750 °С); б) при диффузионно-контролируемом росте (кривые 1, 2, 3 и 4 соответствуют температурам 300, 400, 500 и 750 °С)

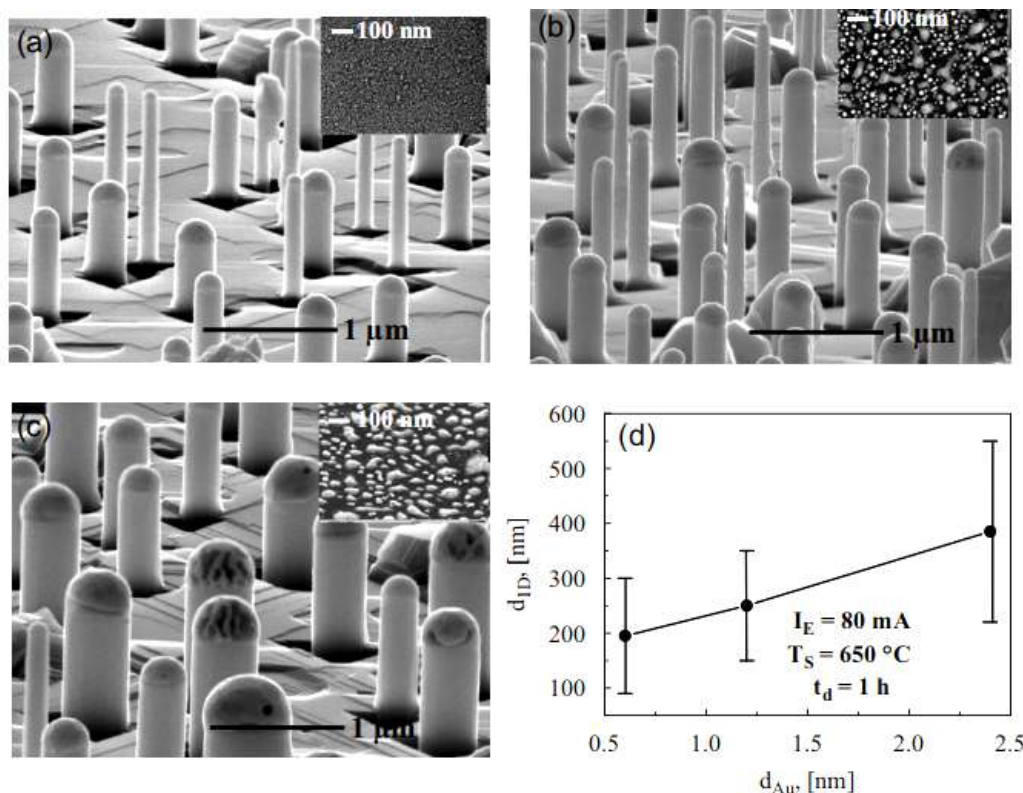


Рис. 2. РЭМ-изображения ННК Si, выращенных на подложках Si(111) методом МПЭ при температуре 650 °С, времени осаждения 1 час и токе эмиссии 80 мА. Толщина слоя золота (dAu) варьируется: а – 0,6 нм; (б) 1,2 нм; (с) 2,4 нм; (д) диаметр Si ННК (d_{1D}) в зависимости от толщины слоя Au (d_{Au}) [13]

Температурная зависимость скорости роста ННК представляет собой функцию с максимумом: при низких температурах скорость роста экспоненци-

ально увеличивается с температурой, а при более высоких, перейдя через максимум, начинает уменьшаться (рис. 3) [14].

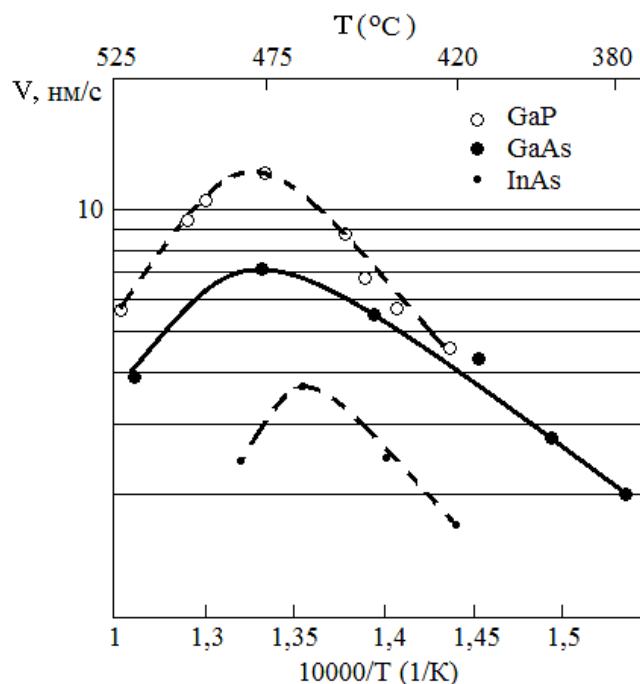


Рис. 3. Зависимость аксиальной скорости роста ННК GaP, GaAs и InAs [14]

Кроме того, характер удлинения ННК Si l с течением времени показывает, что функция $l(t)$ на этапе стационарного роста является линейной с почти постоянным углом наклона [15]. Но на начальной стадии, в пределах сопоставимости длины ННК со средней длиной диффузионного пробега адсорбированных на твердой поверхности атомов, наблюдается экспоненциальная зависимость $l(t)$. Функциональная зависимость скорости роста ННК от линейной скорости газового потока, содержащего кристаллизующее вещество, демонстрирует возрастание скорости с увеличением потока газа. Состав газовой фазы также влияет на кинетику роста ННК. Длина кристаллов растет с увеличением молярного соотношения компонентов газа, достигает максимума, а затем плавно уменьшается (рис. 4) [4].

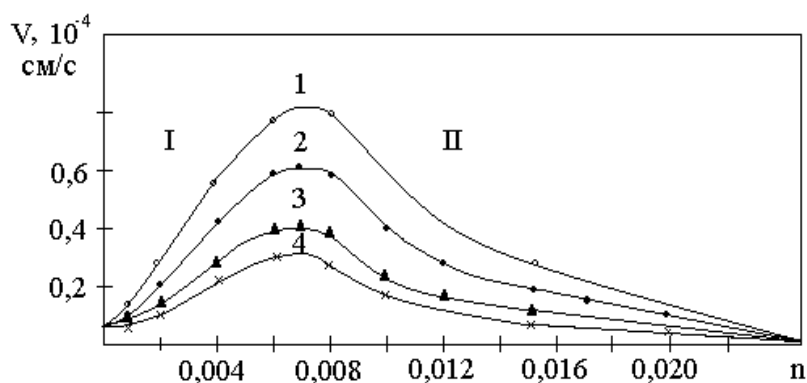


Рис. 4. Зависимость скорости роста ННК Si от молярного отношения $n = [\text{SiCl}_4]/[\text{H}_2]$ для температур: 1 – 1300 К, 2 – 1320 К, 3 – 1340 К, 4 – 1360 К

Кроме того, скорость роста ННК прямо пропорционально увеличивается с увеличением парциального давления компонентов разлагаемого соединения в газофазной смеси [1]. Обращает на себя внимание также различие кинетических результатов, полученных с помощью одностипных химических реакций, что может быть связано с несопоставимостью условий проведения эксперимента.

Например, в хлоридно-водородной системе отмечалась возрастающая [2, 8], убывающая [3, 4, 6] и отсутствующая при определенной поверхностной плотности кристаллов на подложке [4] функциональная зависимость длины ННК Si от диаметра. При этом проявляется очень сильная анизотропия скоростей роста ННК GaAs, Si, Ge, когда кристаллы вырастают на одной подложке, в одинаковых условиях питания из газовой фазы, но в разных кристаллографических направлениях, с разной скоростью (рис. 5).

Так, ННК в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 211 \rangle$ растут во много раз быстрее, чем в направлении $\langle 111 \rangle$. Отличные от $\langle 111 \rangle$ кристаллографические направления роста предполагают не гладкую, как для $\{111\}$, а ступенчатую структуру фронта кристаллизации. Тогда энергетический барьер нуклеации для таких кристаллов существенно снижается, и в тех же условиях кристаллы с ориентировкой, не относящейся к $\langle 111 \rangle$, должны расти быстрее, что и наблюдается в эксперименте. Легирование ННК Si в процессе газофазного роста бором (источник ВВгЗ) приводит к возрастанию скорости роста. Наблюдаются различия в скорости роста граней $A(111)$ и $B(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ННК GaAs. И, наконец, имеет место

образование гексагональной (вюртцитной) фазы в ННК GaAs, InAs, GaP, InP [17], Si [18] и др.

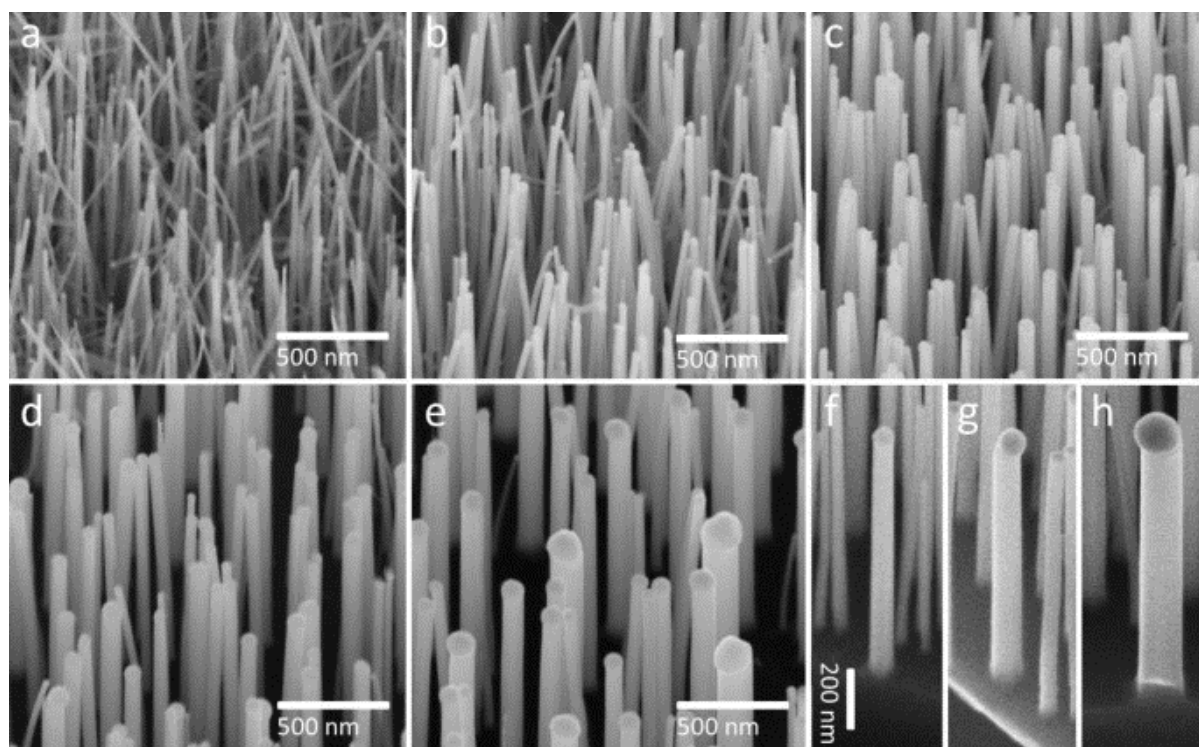


Рис. 5. РЭМ-изображения ННК GaAs, выращенные с Au-катализатором, демонстрирующие различную скорость роста наклонных и перпендикулярных ростовой подложке кристаллов [16]: массивы ННК, полученные в результате напыления и разбиения тонких пленок Au толщиной 0,5, 1, 2, 3 и 5 нм, соответственно, (а–е); индивидуальные кристаллы, полученные с участием тонких пленок Au толщиной 2, 3 и 5 нм, соответственно, (f–h)

Рост ННК представляет собой сложный, многостадийный и многомаршрутный физико-химический процесс, состоящий из большого числа промежуточных стадий, в котором отдельные стадии трудно поддаются экспериментальному изучению, что осложняет правильное нахождение лимитирующих стадий. Так, выводы о диффузионно-стимулированном режиме роста ННК [6] практически основаны лишь на экспериментально установленной во многих случаях убывающей зависимости скорости роста ННК от радиуса. Хотя, необходимо сказать, что имеется достаточно работ, в которых наблюдается возрастающая зависимость $V(r)$ [8]. При этом проявляющаяся сильная анизотропия скоростей роста ННК, когда скорость роста зависит от кристаллографической

ориентации кристалла, не свидетельствует в пользу диффузии, как лимитирующей стадии процесса. Если бы контроль процесса был диффузионный, то скорость роста НК GaAs никак не зависела бы от кристаллографической ориентации растущей грани. К тому же оказалось, что диффузионная длина адатомов As на боковых гранях НК и на подложке пренебрежимо мала, поэтому мышьяк попадает в каплю только путем адсорбции на ее поверхности из газовой фазы или молекулярного пучка.

Однако, когда кристаллы с различной ориентацией расположены близко друг к другу, влияние эффекта ориентации на скорость роста НК следует интерпретировать с осторожностью. Два соседних НК с разной ориентацией могут друг у друга перехватывать питающие вещества, поступающие в зону кристаллизации посредством диффузии. Поэтому эксперименты следует проводить на «изолированных» кристаллах.

Конечно, эффект «концентрирования» вещества путем сбора атомов с определенной площадки может работать, только неочевидно, что он определяет скорость роста. Поскольку на начальной стадии наблюдается экспоненциальная зависимость скорости роста НК от времени, то это можно объяснить вкладом потока адсорбированных на подложке атомов. Однако при дальнейшем удлинении, когда длина кристаллов становится сравнима со средней диффузионной длиной адатомов λ_s (не только Ga, но и As для НК GaAs) и больше, вклад диффузионного потока незначителен. Если важен поток с подложки на начальном этапе роста НК, то ее площадь, являющаяся источником адатомов, должна быть достаточно большой с самого начала. Поскольку площадь сбора адатомов пропорциональна λ_s^2 , а ростовая площадка $\sim r^2$, то соотношением λ_s/r можно объяснить убывающую зависимость $V=f(r)$, но только для НК на начальной стадии роста, когда длина кристалла l сопоставима с диффузионной длиной ($l \approx \lambda_s$).

Опыты по выращиванию НК Si с разными жидкообразующими Me (Au, Pt, Ni), но на одной подложке и в идентичных условиях, показывают, что скорости роста V одинаковых по диаметру кристаллов кремния сильно различают-

ся (рис. 6). Причем, скорость V оказывается обратно пропорциональной растворимости S_i в соответствующих Me . Кроме того, наблюдаемая в отдельных случаях возрастающая зависимость скорости роста ННК от r может быть связана с проявлением эффекта Гиббса-Томсона [19, 20].

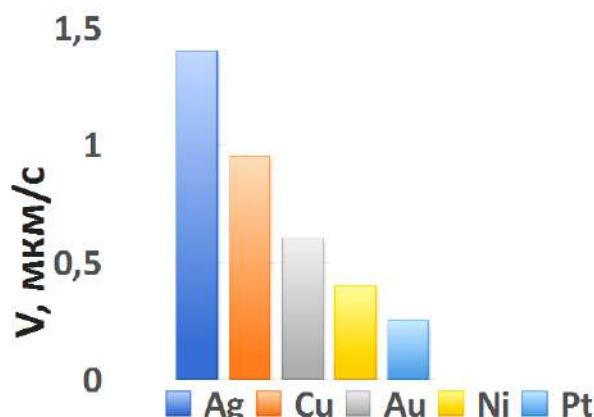


Рис. 6. Гистограмма скоростей роста ННК Si при 1330 К для различных Me -катализаторов (при 1470 К для серебра).

Здесь следует отметить, что понижение давление насыщенного пара над наноразмерными сферическими частицами Me -катализатора при росте ННК может проявляться гораздо сильнее, чем это вытекает из классического уравнения Гиббса-Томсона [2]. Причиной этого является некорректная подстановка Кельвиным выражения для внешнего давления из уравнения Лапласа ($2\alpha_{LV}/R$, где R - радиус капли, α_{LV} - удельная свободная поверхностная энергия жидкой фазы, выраженная в джоулях на квадратный метр) в уравнение Гиббса ($G=GV + GS$, где G , GV и GS - общая, объемная и поверхностная энергия Гиббса, выраженная в джоулях на моль). В результате в уравнении Гиббса-Томсона ($p=p_0 \exp(2\alpha_{LV}\Omega/kTR$, где Ω - удельный объем, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура) [2]) неправильный множитель 2 в числителе должен быть заменен на 3 в правильном написании этой формулы. Это означает, что эффект удельной площади поверхности в искривленных наночастицах должен быть выражен сильнее.

Однако при учете эффекта Гиббса-Томсона нигде в литературе не учитываются коллигативные свойства растворов капель катализатора на вершине ННК, которые также могут оказывать прямое влияние на движущую силу процесса.

Диффузия по поверхности подложки и боковой поверхности ННК, скорее всего, не может контролировать скорость роста, поскольку в условиях вакуума и больших длин диффузионного пробега $\lambda_s = (D\tau_s)^{1/2}$, где D - коэффициент диффузии, τ_s - время жизни диффундирующего атома на поверхности (при $T=580^\circ\text{C}$ для одиночного атома Ga на поверхности GaAs(111)В $\lambda_s \sim 6$ мкм, а на боковой поверхности GaAs (110), λ_s находится в пределах от 3 до 10 мкм [6]), больших коэффициентов диффузии ($D \sim 10^{-11}$ м²/с [15]) и малых транспортных путей доставки питающего материала в силу малости размеров кристаллов ($l \sim (1-10)$ мкм), а также высокой поверхностной плотности расположения их на подложке ($\rho \sim (10^8 - 10^9)$ см⁻²), поверхностные процессы протекают очень быстро ($V \sim D/l \sim 10^{-6} - 10^{-5}$ м/с). Такой величины ($10^{-6} - 10^{-5}$ м/с) могут достигать, в пределах, скорости роста ННК Si при лимитировании процесса стадией диффузии. Однако, наблюдаемые скорости роста ННК, примерно, на 2-3 порядка ниже получаемых оценочных величин. Кроме того, наблюдаемая экспоненциальная температурная зависимость скорости роста ННК явно свидетельствует об активационном характере процесса (энергия активации 100-400 кДж/моль) [8], в то время как диффузия слабо зависит от температуры (энергия активация диффузии 4-30 кДж/моль).

Далее, различия в скорости роста полярных граней А(111) и В($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) ННК GaAs напрямую свидетельствуют о влиянии структуры ростовой поверхности на кинетику роста ННК, что опять-таки указывает на не диффузионный характер процесса. Скорость роста этих полярных граней может различаться по величине в пять раз. А, кроме того, рост ННК в направлении $\langle 111 \rangle$ с торцевой «галлиевой» гранью (111)А, образуемой атомами галлия, реализуется гораздо реже, чем рост ННК «мышьяковой» гранью ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)В. Указанные грани имеют одинаковую плотность атомов, являются плотноупакованными и различаются,

как сказано выше, лишь тем, что одна из них покрыта атомами галлия, а другая мышьяка. Этот факт свидетельствует о чувствительности процессов роста ННК к ориентации грани. ННК Si и Ge вырастают, как правило, в направлении $\langle 111 \rangle$ и имеют идеально гладкий фронт кристаллизации под каплей катализатора, характерный для кинетического режима кристаллизации, а при диффузионной режимной кинетике влияние ориентировки кристалла не должно было бы проявляться.

Кроме того, установленная обратная корреляция скорости роста и растворимости Si в Me-катализаторах свидетельствует об определяющей роли жидкой фазы, а не диффузии по подложке и боковой поверхности ННК, адсорбции на твердом теле или химической реакции в газовой фазе. В этой связи Вейер [3] и основоположники ПЖК модели роста ННК Вагнер и Эллис считали, что диффузионное сопротивление жидкой среды вносит основной вклад в ограничение скорости роста ННК. Но при этом форма кинетических кривых $V(r)$ аналогична для всех типов основных Me-катализаторов. И, наконец, нельзя не учитывать тот факт, что зарождение ННК зависит от природы ростовой подложки, причем, как ни странно, идентичная по структуре и составу подложка оказывается менее подходящей.

Также нельзя сбрасывать со счетов имеющее место образование вюртцитной фазы в ННК GaAs, InAs, GaP, InP (рис. 7). Как известно, существуют два типа укладки плотноупакованных атомных слоев: кубический (CUB) AB-CABC... и гексагональный (HEX) ABAB... Если в CUB-кристалле нарушается последовательность слоев, то образуются дефекты упаковки внедрения АВА-СABC... или вычитания АСABC..., у которых чередование слоев на участке протяженностью меньше основного периода такое же, как у HEX-кристалла: АВА или АСА. Следовательно, у соединений, кристаллизующихся в решетке цинковой обманки, может появиться гексагональная прослойка, т.е. вюртцитная фаза [21]. Дефект упаковки в кубических кристаллах может возникнуть из-за двойникового зародыша на плотноупакованной грани. Во многих случаях, наблюдающиеся спонтанные переброски кристаллической фазы (переход от

CUB-фазы к HEX-фазе в ННК GaAs) и образование двойников, где определяющую роль играет нуклеация на тройной линии сосуществования твердой, жидкой и газообразной фаз, объясняются тем, что выигрыш в поверхностной энергии зародыша на границе с паром приводит к уменьшению активационного барьера нуклеации HEX-фазы в ННК, а это прямо указывает на то, что скорости кристаллизационных процессов невелики по сравнению со скоростью доставки и обмена питающего материала. В сильно нестабильных условиях процессы двойникования могут происходить столь часто, что вместо CUB-решетки образуется HEX-решетка.

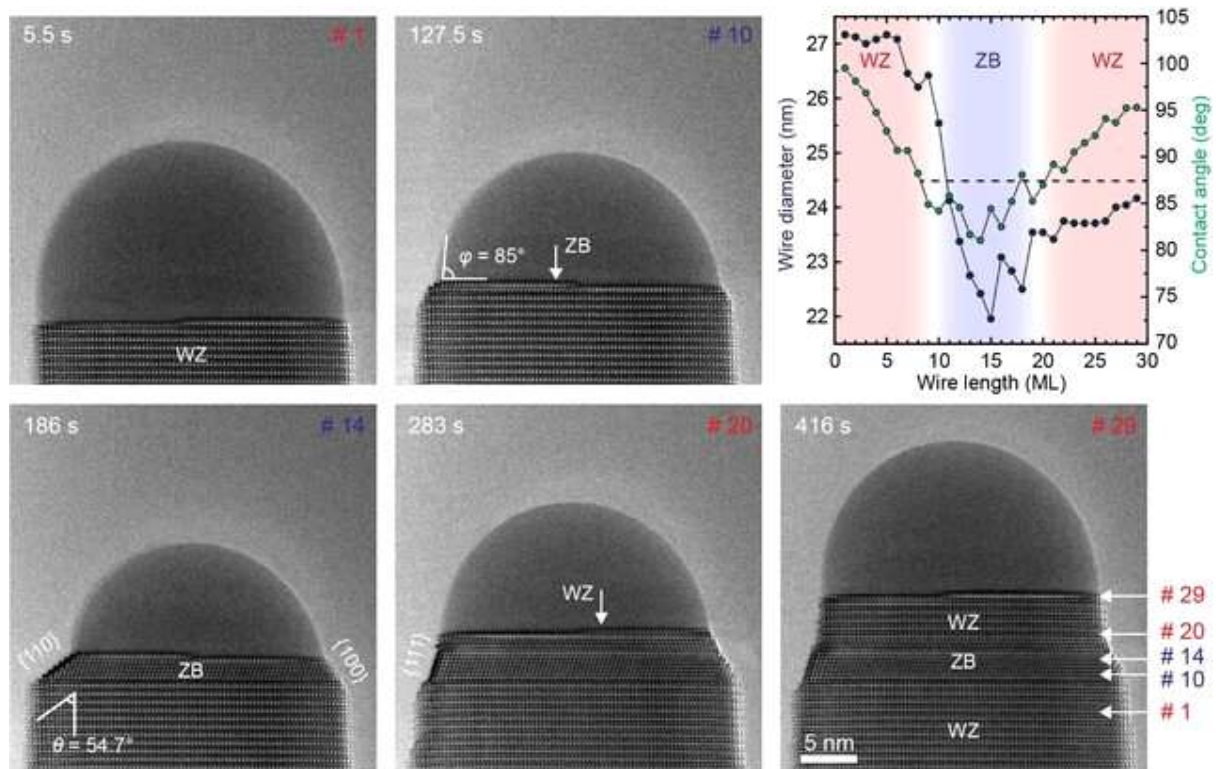


Рис. 7. Последовательность изображений, показывающая переключение кубической и гексагональной фаз в ННК GaAs, вызванное сужением кристалла при малых углах контакта

На графике показаны зависимость диаметра ННК и угла смачивания от длины кристалла. Условия выращивания: температура подложки $T= 480^{\circ}\text{C}$, давление $A_s p= 1,2 \times 10^{-3}$ Па. Затвор Ga закрыт [21].

При лимитировании процессов роста ННК поверхностной реакцией на границе кристалл/жидкость действие катализатора, как справедливо отмечалось

Гиваргизовым [2], приводящего к более высокой скорости роста (примерно на два порядка) по сравнению с неактивированной поверхностью, объясняется уменьшением энергетического барьера образования кристаллических зародышей за счет снижения свободной поверхностной энергии на границе кристалл/жидкость по сравнению с границей кристалл/пар. Однако еще более сильное снижение активационного барьера возможно при нуклеации на трехфазной линии (ТЛ), когда источником зародышей выступает тройная граница раздела пар-жидкость-кристалл по периметру капли [22, 23]. Эффективность тройной границы в качестве источника слоев роста связано с образованием усеченных периферийных зародышей, требующих меньших энергетических затрат, чем круглые зародыши на регулярных местах поверхности под каплей вдали от ТЛ.

В то же время в экспериментах по выращиванию ННК наблюдается зависимость скорости роста ННК от поверхностной плотности расположения кристаллов на подложке [4, 24], т.е., по существу, от площади растущей поверхности для ансамбля кристаллов. Данный факт может служить критерием, позволяющим различать кинетический и диффузионный режимы роста, поскольку скорость роста ННК в кинетическом режиме должна зависеть от фактической площади растущей поверхности, в том числе от поверхностной шероховатости, а при лимитировании процесса роста диффузией скорость должна зависеть от кажущейся (геометрической) площади поверхности.

Химическая реакция на границе жидкость/газ в процессе химического газофазного осаждения также не может контролировать скорость роста ННК [11], поскольку, как сказано выше, для роста ННК характерны зависимости скорости от полярности и кристаллографической ориентации граней, а также от растворимости кристаллизующего вещества в каталитических каплях. В случае лимитирования процесса роста ННК прямой или обратной каталитической реакцией на поверхности капли должно сопровождаться отсутствием зависимости dl/dt от радиуса и длины ННК даже на начальной стадии, т.е. кристаллы должны были бы иметь одинаковую длину, что в эксперименте не подтверждается (рис. 8).

А самое главное, гетерогенная химическая реакция выделения кремния на поверхности расплава $\text{SiCl}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{HCl}$ является экзотермической и имеет значение $\Delta H_{298}^0 = -21,1$ кДж/моль (почему она, собственно, и протекает на поверхности с эффективным отводом теплоты), химическое равновесие которой с повышением температуры смещается влево. Однако для деци- и нанометрических кристаллов Si наблюдается положительный наклон температурной зависимости скорости роста НК в координатах $V-1/T$, что противоречит термодинамике реакции. Подобные рассуждения относятся и к лимитированию процесса роста реакцией травления Si. Заметим, что из-за низкой плотности объемная теплоемкость и теплопроводность газовой фазой на два-четыре порядка ниже, чем у кристаллов или жидкостей. Следовательно, отвод тепла через газовую фазу не играет никакой роли.

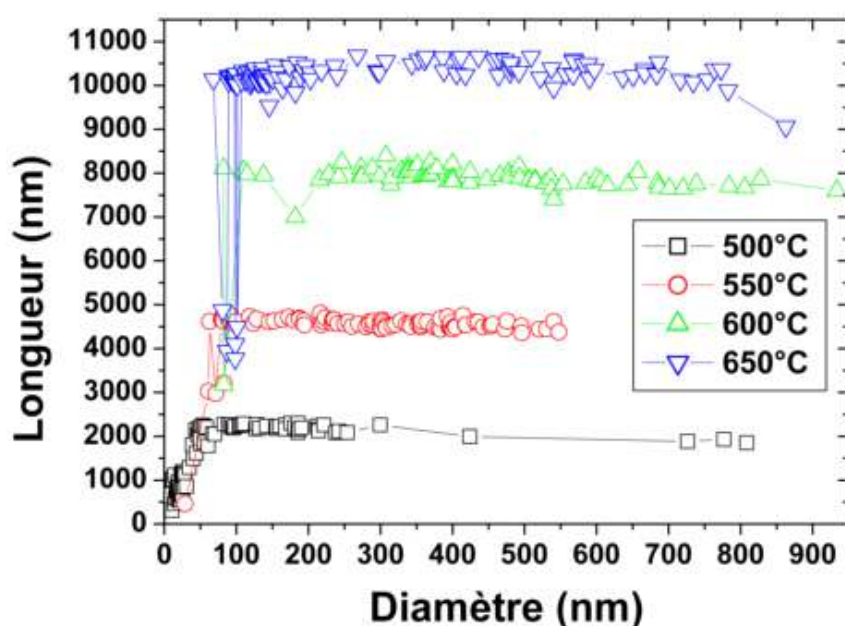


Рис. 8. Соотношение между длиной и диаметром НК Si, выращенных в течение 15 мин при различных температурах и давлении SiH_4 $p_{\text{SiH}_4} = 8$ Па [25]

Для простых процессов скорость их протекания должна быть пропорциональна парциальным давлениям реагентов. Однако это характерно и для кинетической, и для диффузионной стадий. Многие исследователи необдуманно начинают определять «порядок реакции» для процессов, о которых еще точно

не известно, происходят ли они на самом деле в кинетическом режиме. Но, конечно, дробный порядок реакции может указывать на то, что химические процессы в росте ННК не играют важной роли.

Особенности процессов роста ННК в кинетической и диффузионных областях

Кристаллизация ННК, как гетерогенная реакция взаимодействия, развивается на границе раздела кристалл/жидкость. При этом в самом процессе роста ННК из газовой фазы можно выделить определенную последовательность стадий:

- 1) доставка реагирующих веществ в зону роста ННК;
- 2) перенос реагентов к поверхности жидкой капли;
- 3) адсорбция реагентов на жидкой поверхности;
- 4) химическая реакция выделения кристаллизуемого вещества;
- 5) растворение и диффузия кристаллизуемого вещества в жидкой фазе;
- 6) десорбция побочных продуктов реакции с поверхности капли;
- 7) перенос побочных продуктов реакции к основному потоку;
- 8) поверхностные процессы на границе кристалл-жидкость (в том числе поверхностная диффузия, встраивание вещества в решетку);
- 9) удаление продуктов реакции из зоны роста ННК.

Перечисленные стадии протекают последовательно со скоростью наиболее медленной, лимитирующей стадии. Помимо последовательных в процессе роста ННК необходимо выделить ряд параллельных стадий:

- 1) перенос реагентов в газовой фазе в зону роста и к поверхности жидкой капли может осуществляться посредством конвективной или молекулярной диффузии;
- 2) доставка кристаллизуемого материала к фронту кристаллизации может идти путем диффузии в объеме жидкой фазы и по ее поверхности (поверхностная диффузия);

3) кристаллизация на границе кристалл/жидкость может происходить при одновременном протекании поверхностной диффузии и встраивания атомов вещества в решетку.

Разбиение процесса на указанные стадии условно. В каждой стадии можно выделить более мелкие. А для роста ННК соединений число стадий может быть еще больше. Однако такая излишняя детализация существенно усложняет анализ. Но если, даже, удастся просто отнести процесс к кинетическому, диффузионному или квазиравновесному, то и это имеет большое практическое значение.

В сильно упрощенном виде в суммарный процесс роста, помимо, собственно, кристаллизации, должна входить, как минимум, еще и стадия доставки кристаллизуемого компонента к этой границе, т.е. диффузионная стадия. При этом квазиравновесный режим можно не рассматривать, поскольку это, по сути, предельный случай диффузионного процесса, когда толщина диффузионного слоя сопоставима с размерами реактора. При высоких температурах капля Ме-катализатора создает наибольшее сопротивление переносу вещества в сравнении с трансфером его при конвекции или молекулярной транспортировке в газовой фазе (коэффициент диффузии в газе ($D \sim (0,5 - 1,0) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$) на 3-4 порядка больше, чем в жидкой ($D \sim 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$)).

Реакция кристаллизации протекает на твердой поверхности, поэтому концентрация кристаллизуемого вещества у самой поверхности, меньше, чем в объеме капли. По мере удаления от границы кристалл/жидкость содержание кристаллизуемого вещества в жидкости повышается. Будем считать, что на поверхности капли реакция кристаллизации практически уже не сказывается на составе жидкого катализатора, и концентрация кристаллизуемого вещества здесь наибольшая. За счет указанного перепада концентраций происходит перенос вещества от границы раздела фаз жидкость/газ к растущей поверхности кристалла.

Скорость молекулярной диффузии v_D , по первому закону Фика, пропорциональна градиенту концентрации, т.е. изменению концентрации на единицу пути переноса

$$v_D = \frac{D}{R}(C_V - C_S), \quad (2)$$

где $k_D = D/R$ - константа скорости диффузии, D - коэффициент диффузии, R - радиус капли катализатора, C_V и C_S - концентрации диффундирующего вещества в объеме жидкой фазы и вблизи границы кристалл/жидкость. Коэффициент k_D зависит от всех параметров, определяющих скорость переноса вещества, кроме концентрации.

На границе кристалл/жидкость развивается реакция кристаллизации, скорость которой v_k по закону действующих масс Гульдберга и Вааге определится как

$$v_k = k_k \cdot C_S^n, \quad (3)$$

где k_k - константа скорости кристаллизации, т.е. количество кристаллизуемого вещества на единицу поверхности в единицу времени, n - порядок реакции.

При стационарном режиме роста ННК скорость последовательных стадий и наблюдаемая скорость всего ростового процесса v_0 одинаковы. Тогда $v_D = v_k = v_0$.

Данное предположение можно обосновать следующими соображениями, связанными с действием механизма отрицательной обратной связи. Положим, $v_D > v_k$, т.е. кристаллизуемое вещество поступает быстрее, чем расходуется в реакции кристаллизации. Это приведет к накоплению вещества у границы раздела кристаллической и жидкой фаз, увеличению C_S , уменьшению разности концентраций в капле ($C_V - C_S$) и понижению v_D . Скорость же реакции кристаллизации v_k при этом возрастает. Таким образом, различие скоростей уменьшится, и, в конце концов, установится соотношение $v_D = v_k$. Если $v_D < v_k$, т.е. кри-

сталлизуемое вещество доставляется к кристаллической поверхности медленнее, чем переходит в твердую фазу при кристаллизации, то его концентрация на границе кристалл/жидкость начнет понижаться. В результате v_D возрастет, а v_k уменьшится, что снова приведет к выравниванию скоростей отдельных ступеней процесса роста.

Значение C_S находится из условия $v_D = v_k$, или, с учетом выражений (2) и (3), из равенства

$$k_D(C_V - C_S) = k_k \cdot C_S^n, \quad (4)$$

откуда, в простейшем случае, при $n=1$,

$$C_S = \frac{k_D}{k_D + k_k} C_V, \quad (5)$$

Наблюдаемая скорость кристаллизации, т.е. фактический расход кристаллизуемого вещества на фазовый переход в единицу времени на единицу площади торцевой поверхности ННК, $v_o = v_k = k_k \cdot C_S$. Заменяв C_S выражением (5), получим

$$v_o = \frac{k_D}{k_D + k_k} C_V, \quad (6)$$

В результате математического преобразования концентрация кристаллизующегося вещества, которая не может быть измерена непосредственно вблизи границы кристалл/жидкость, исключается из уравнения (5), и макроскопическая наблюдаемая скорость роста выражается через экспериментально определяемую концентрацию вещества на поверхности капель. По смыслу соотношение $(k_k \cdot k_D / (k_k + k_D))$ в (6) играет роль константы скорости внешне наблюдаемого процесса роста ННК кО, а уравнение (6) принимает вид

$$v_o = k_o \cdot C_V, \quad (7)$$

Равенство

$$\frac{k_D}{k_D + k_k} = k_O, \quad (8)$$

устанавливающее взаимосвязь эффективной константы скорости роста в целом с аналогичными величинами для отдельных стадий, удобнее выразить в виде

$$k_O = \frac{1}{\frac{1}{k_k} + \frac{1}{k_D}}, \quad (9)$$

Откуда

$$\frac{1}{k_O} = \frac{1}{k_k} + \frac{1}{k_D}, \quad (10)$$

Это выражение показывает, что величина, обратная константе общей скорости роста ННК в стационарном процессе, равна сумме величин, обратных константам скоростей отдельных последовательных стадий процесса роста [15].

Сделанный нами вывод о суммировании «сопротивлений» последовательных стадий для роста ННК показывает, что результат для простейшего двухэтапного ростового процесса применим к системе с любым количеством последовательных стадий (когда стадия является стадией первого порядка). Например, если учесть, еще, внешнюю газофазную диффузию через «зону питания» [24] с константой скорости k'_D , то

$$\frac{1}{k_O} = \frac{1}{k_k} + \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k'_D}, \quad (11)$$

Постоянная скорости характеризует "проводимость" отдельной стадии или этапа ростового процесса, а обратное значение - "сопротивление" этой стадии к прохождению компонентов кристаллизуемого материала. Таким образом, формулы (10) и (11) показывают, что общее сопротивление процессу роста ННК равно сумме сопротивлений последовательных этапов. Аналогию можно найти в последовательном соединении сопротивлений проводников электрического тока в электрических цепях, когда общее сопротивление составного резистора будет равно сумме сопротивлений отдельных резисторов (рис. 9 а).

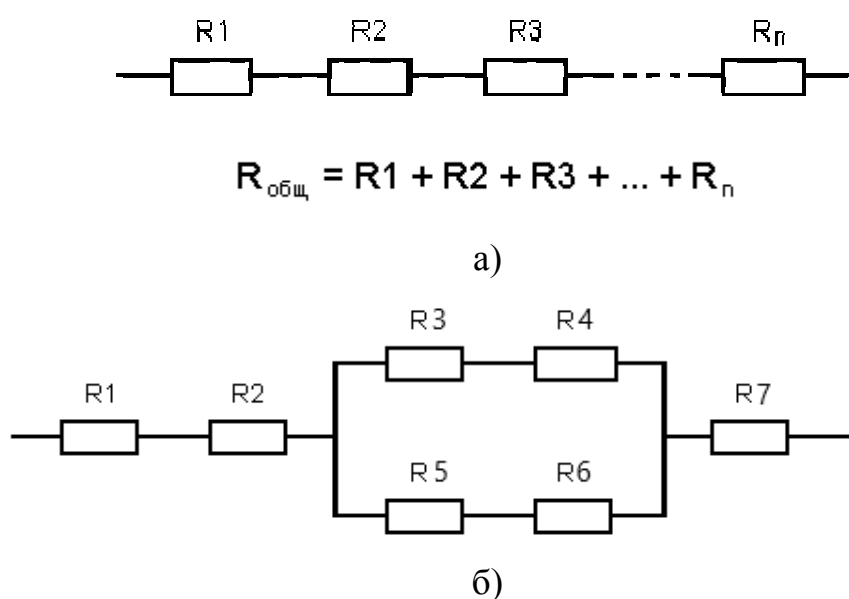


Рис. 9. Схема последовательного (а) и последовательно-параллельного (б) соединения сопротивлений в электрических цепях, закономерности протекания тока в которых аналогичны закономерностям многостадийного последовательно-параллельного процесса роста ННК

В упрощенной электрической модели роста ННК из газовой фазы (рис. 9 б) стадии, обозначенные на схеме резисторами с пороговым включением R1-R2, соответствуют вводу исходной газовой фазы в реактор и массообмену в реакционном объеме (физической конденсации или химического осаждения из пара). Ветви R3 → R4 и R5 → R6 отвечают различным «каналам» транспорта кристаллизуемого вещества, например, адсорбции и реакции на поверхности жидкости R3 и диффузии в капле R4 или адсорбции на поверхности подложки

и боковой поверхности ННК R5 и поверхностной диффузии вдоль границы кристалл/пар к ТЛ R6. Стадия R7 отвечает процессу кристаллизации (встраиванию атомов в решетку кристалла). При параллельном соединении резисторов обратная величина эквивалентного сопротивления равна сумме обратных величин отдельных сопротивлений. Схема параллельного соединения сопротивлений является делителем электрического тока: больший ток (поток заряженных частиц) течет в ветви с наименьшим сопротивлением. Поэтому при выборе пути («ветви») потока кристаллизуемого в процессе роста ННК вещества важно определить путь с наименьшим сопротивлением (рис. 10).

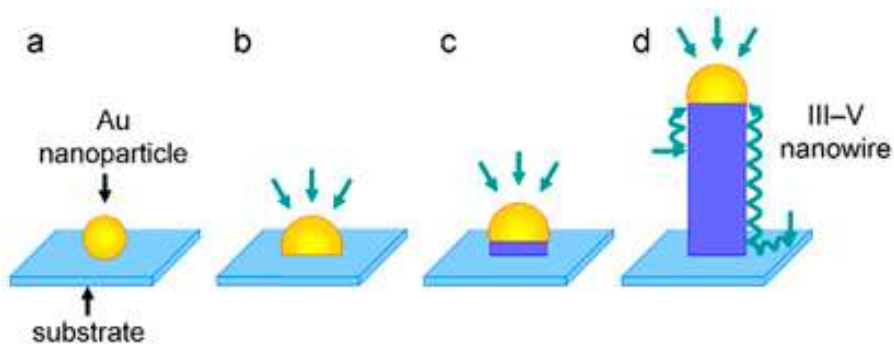


Рис. 10. Схема роста ННК АШВV, иллюстрирующая последовательно-параллельные стадии (a-d) [26]. Стрелки означают адсорбцию и поверхностную диффузию реагирующих частиц, способствующих росту кристалла

В конкретных условиях для разных стадий процесса роста ННК могут существовать различные значения констант скоростей и их соотношения. Рассмотрим наиболее характерные из них.

1) Скорость роста ННК ограничена реакцией кристаллизации на твердой поверхности (или химической реакцией в газовой фазе). В этом случае $k_k \ll k_D$ и рост ННК протекает в кинетическом режиме. Тогда $1/k_k \gg 1/k_D$, и в формуле (10) второй член может быть проигнорирован по сравнению с первым членом, откуда

$$\frac{1}{k_0} \approx \frac{1}{k_k}, \quad (12)$$

Это означает, что $k_O \approx k_k$ и производительность всей системы выращивания ННК определяется трансферной способностью стадии с наибольшим сопротивлением или с минимальной константой скорости. При кинетическом режиме роста ННК таким «бутылочным горлышком» является химическая реакция на границе кристалл/жидкость. Из (12) видно что v_o , а, значит, наблюдаемая скорость роста отвечает закономерностям, характерным для химических реакций. К ним относятся: экспоненциальная зависимость скорости роста ННК от температуры, линейная зависимость удлинения ННК от времени процесса, независимость скорости роста от скорости потока питающего вещества, зависимость скорости роста от кристаллографической ориентации ННК и др. Если реакция кристаллизации является реакцией нулевого порядка ($A_L \leftrightarrow A_S$), то выражение (3) принимает вид $v_k = k_k$ и, следовательно, выражение (5) будет выглядеть как $C_S = k_k \cdot k_D / (k_k + k_D)$. Это означает, что при $k_k \ll k_D$ поверхностная концентрация C_S постоянна ($C_S \approx k_k$), и скорость роста ННК при $T = \text{const}$ также будет постоянна.

На рис. 11 показан характер удлинения ННК Si (число откладываемых слоев, толщиной 0,31 нм) с течением времени, и приведены изображения выращиваемых кристаллов в просвечивающем электронном микроскопе из работы американской группы исследователей под руководством Росс [27]. Как видно из графика рис. 10 с, функция является линейной с постоянным углом наклона. Из линейной функции рис. 10 с следует, что $V = dl/dt = \text{const}$ и не зависит от концентрации кристаллизуемого вещества в капле катализатора. Такое возможно только для поверхностных процессов нулевого порядка по объемной концентрации реагента, поскольку порядок реакций в диффузионной области всегда первый. В этом случае состав капель вблизи границы кристалл/жидкость мало отличается от состава ННК, и процесс не требует диффузии.

Влияние характера поверхности кристаллизации, обусловленного изменением ее адсорбционно-химической активности и величины площади, также сказывается на наблюдаемой скорости роста ННК, главным образом, в рассматриваемой кинетической области.

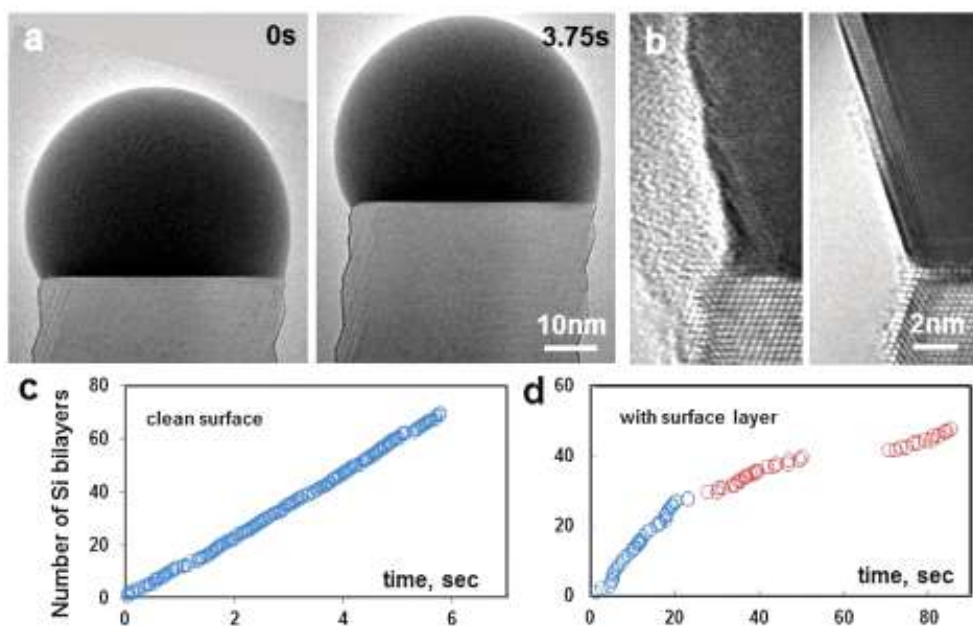


Рис. 11. ПЖК (пар-жидкость-кристалл)-рост ННК Si с жидким Au-катализатором в дисилане Si_2H_6 при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $2,66 \cdot 10^{-3}\text{ Па}$ (а), ПКК-рост ННК Si с твердым AuAg-катализатором в Si_2H_6 при температуре $370\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $0,20\text{ Па}$ (б), удлинение ННК, выращиваемого с Au-катализатором, во времени (с), удлинение ННК, выращиваемого с жидким катализатором AuAg при $425\text{ }^\circ\text{C}$ в дисилане при $0,66\text{ Па}$ (д) [27]

Действительно, исходя из общих кинетических представлений по Аррениусу, зависимость константы скорости роста ННК в логарифмической форме можно представить по классической формуле

$$\ln k = -\frac{\Delta E_a}{R_0 T} + \ln k_0 \quad (13)$$

где ΔE_a - энергия активации процесса роста ННК на один моль кристаллизуемого вещества, R_0 - универсальная газовая константа, k_0 - предэкспоненциальный фактор, T - абсолютная температура ростового процесса (в Кельвинах). Здесь фактор k_0 связан с межатомными столкновениями, и его можно рассматривать как частоту точно выровненных столкновений между атомами кристаллизуемого вещества, обладающими достаточной энергией и правильной ориентацией для инициирования химической реакции кристаллизации. Единица измерения k_0 зависит от порядка реакции кристаллизации.

После дифференцирования по температуре левой и правой частей уравнения (13), имеем

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta E_a}{R_0 T^2}. \quad (14)$$

В отличие от теплового эффекта реакции, энергия активации величина всегда положительная ($\Delta E_a > 0$). Поэтому $d \ln k / dT > 0$, и константа k возрастает с повышением температуры. При этом с увеличением ΔE_a при данной температуре увеличивается $d \ln k / dT$ и, следовательно, быстрее увеличивается скорость роста ННК с температурой.

В уравнении (13) первое слагаемое уменьшается по абсолютной величине с ростом температуры, а второе меняется незначительно. Поэтому при низких температурах, когда $\Delta E_a / R_0 T$ сравнительно велико, константа скорости роста ННК определяется первым слагаемым, или величиной энергии активации ΔE_a (чем она больше, тем меньше скорость роста), а при высоких температурах - величиной k_0 . Ме-катализатор на вершине ННК снижает энергию активации, необходимую для кристаллизации и, таким образом, кристаллизация ННК идет с более высокой скоростью, чем, например, эпитаксиальный рост пленок в аналогичных химических процессах.

2) Скорость роста ННК контролируется переносом кристаллизуемого вещества (диффузией). Тогда $k_k \gg k_D$, этот процесс происходит в области диффузии. Здесь

$$\frac{1}{k_k} \ll \frac{1}{k_D}. \quad (15)$$

Тогда $1/k_0 \approx 1/k_D$ или $k_0 \approx k_D$, и рост ННК сдерживается относительно медленной стадией трансфера вещества, которая и является «узким» местом. Реакция кристаллизации, в этом случае, идет по мере сравнительно медленного по-

ступления вещества к границе кристалл/жидкость. Измеряемая (наблюдаемая) в этой области скорость роста ННК с константой k_O , по-сути, выражает изменение скорости диффузии, а не самой реакции кристаллизации. Таким образом, в диффузионной области скорость роста ННК удовлетворяет закономерностям, характерным для массопереноса. Наиболее важные из них: слабая степенная (не экспоненциальная) зависимость скорости роста ННК от температуры (обычно с показателем степени 1,7), зависимость скорости роста от линейной скорости потока питающего вещества, независимость скорости роста ННК от его кристаллографической ориентации и др. При лимитировании скорости роста ННК диффузионным массопереносом в жидкой фазе скорость роста ННК будет зависеть от коэффициента диффузии в капле катализатора.

Подставив в выражение (2) $C_S \approx 0$, получим $v_O \approx k_D \cdot C_V$ или всегда первый порядок реакции по концентрации вещества в объеме капли.

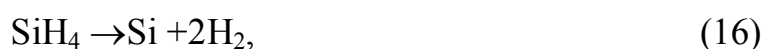
3) Скорость роста ННК лимитируется одновременно и диффузией, и кинетикой. В этой промежуточной области $k_k \approx k_D$, а k_O связана с указанными кинетическими константами уравнением (8). Здесь на макроскопическую скорость роста должны влиять как кинетические, так и диффузионные закономерности, т.е. и закономерности массопередачи, и закономерности химических реакций. Данная ситуация неустойчива, поэтому при соответствующих небольших изменениях условий процесса можно изменить режим роста, например, с кинетического на диффузионный.

Из приведенного выше общего анализа вытекает, что, если стоит задача изучения механизма роста ННК, то в экспериментах должен быть реализован кинетический режим роста кристаллов. В ином случае реакция кристаллизации маскируется диффузией, конвекцией или другими процессами. Понижение константы скорости реакции кристаллизации и увеличение константы скорости диффузии способствует реализации кинетического режима роста ННК, и наоборот. Увеличение линейной скорости потока газа в реакционной зоне, понижение температуры, шероховатость кристаллической поверхности, умень-

шение диаметра ННК, понижение парциального давления питающего газа благоприятствуют смене режима роста ННК с диффузионного на кинетический.

Температурная зависимость констант скоростей химической реакции и диффузии приведена на рис. 2, из которого видно, что понижение температуры роста ННК ведет к неравенству $k_k < k_D$ или переходу процесса в кинетическую область, а рост температуры - в диффузионную область. Однако с ростом температуры не всегда реализуется диффузионный режим роста. При повышении температуры T ход зависимости скорости роста $V=f(T)$ может определяться не кинетическими, а термодинамическими причинами, т. е. влиянием температуры на смещение равновесия экзотермической реакции кристаллизации [14].

Зависимость скорости роста ННК от молярного соотношения газовых компонентов n различна в необратимых реакциях, для которых ни один из компонентов не является травителем кристаллизующегося материала, например, в силановом процессе



и обратимых реакциях, в которых исходный реагент является травителем, например, хлоридный процесс



где возможна также реакция



В первом случае зависимость $V=f(n)$ монотонна, но скорость роста может достигать насыщения, если только процесс лимитируется десорбцией. Во втором случае кривая $V=f(n)$ имеет «термодинамический максимум» (рис. 3). При достаточно высоких молярных концентрациях $n = [\text{SiCl}_4]/[\text{H}_2]$ рост сменяется

травлением. Таким образом, молярный расход реагентов определяет время нахождения компонентов парогазовой смеси в зоне реакции и, следовательно, степень приближения системы к равновесию.

Зависимость скорости роста ННК от поверхностной плотности кристаллов на подложке, молекулярного потока компонентов, парциального давления газовой среды и некоторых других влияющих факторов не может быть критерием для определения лимитирующей стадии, поскольку все они, в конечном счете, влияют на движущую силу процесса, т.е. на пересыщение.

Заключение. Экспериментальные данные о кинетике роста ННК, несмотря на широкое применение уравнения Аррениуса, - это сплошная путаница, вызванная, по-видимому, несопоставимостью условий эксперимента. Но наш анализ показывает, что сквозь весь хаос сложностей в интерпретации экспериментальных данных просматривается «свет в конце тоннеля». Большое количество последовательных и параллельных, прямых и обратных процессов роста ННК – это все, само по себе, простые физические и химические реакции, которые, как правило, описываются простыми законами. Поэтому задача состоит не столько в изучении элементарных стадий, сколько в объяснении наблюдаемых фактов и выработке рекомендаций по взаимной увязке этих стадий.

Таким образом, идея о лимитирующей стадии ростового процесса может быть подходящим средством анализа при наличии надежных сведений о кинетических, структурных, кристаллографических и морфологических условиях роста ННК из газовой фазы. В каждом отдельном случае определение этой стадии должно опираться на комплексную количественную информацию об энергии активации процесса, состоянии микрорельефа поверхности, кристаллографической ориентации оси роста кристалла, порядке реакции по концентрации, тепловом эффекте реакции и других факторах всех стадий процесса. Если же заключения делаются на основании лишь части таких «вырванных из контек-

ста» данных, что в литературе практически и наблюдается, то такие выводы с большой долей вероятности будут ошибочными.

Необходимо сказать, что нельзя игнорировать влияние всей совокупности параметров ростовых режимов, например, давления прекурсора или температуры, скорости потока или ориентировки кристалла, состава жидкой фазы или природы катализатора на баланс физико-химических процессов. Априори нельзя исключать, что для одного диапазона параметров какая-то одна ступень будет определяющей, а для другого диапазона - другая.

Для интенсификации процессов в кинетическом режиме роста ННК нужно повышать температуру, активизировать реакционную поверхность, подбирать оптимальные катализаторы и др. В диффузионном режиме роста необходимо увеличивать линейную скорость потока газа, понижать давление газа, повышать степень турбулентности газовой фазы и т.п. Поскольку газовая и жидкая фазы изотропны, а гетерогенные химические реакции анизотропны и избирательны, то ННК более совершенного качества должны получаться при определенных условиях в диффузионном режиме торможения роста.

Список литературы

1. Bootsma G. A., Gassen H. J. A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane // *Journal of Crystal Growth*. 1971.V.10. P. 223-234.

2. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.

3. Weyher J. Some notes of the growth kinetics and morphology of VLS Si crystals grown with Pt and Au as liquid-forming agents // *Journal of Crystal Growth*. 1978. V. 43. P.235-244.

4. Щетинин А.А. Кинетика роста и формообразование нитевидных кристаллов кремния: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. д-ра физ.-мат. наук: (01.04.07) / Воронеж. политехн. ин-т. - Воронеж, 1992. 31 с.

5. Lew K. K., Redwing J. M. Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates // *Journal of Crystal Growth*. 2003. V.254. P.14-22.
6. Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Сурис Р.А., Цырлин Г.Э., Устинов В.М., Tchernycheva M., Harmand J.C. О роли поверхностной диффузии адатомов при формировании нанометровых нитевидных кристаллов // *Физика и техника полупроводников*. 2006. Т.40. Вып. 9. С.1103-1110.
7. Schmidt V., Senz S., Gosele U. Diameter dependence of the growth velocity of silicon nanowires synthesized via the vapor-liquid-solid mechanism // *Physics Review B*. 2007.V.75. N. 4. P. 045335.
8. Noor Mohammad S. General theoretical model for the vapor-phase growth and growth rate of semiconductor nanowires // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2010. V. 28. N.2. P. 329-352.
9. Thombare S. V., Marshall A. F., McIntyre P. C. Kinetics of Ge NW growth by the vapor-solid-solid mechanism with a Ni-based catalyst // *APL Materials*. 2013. V. 1. P. 061101.
10. Князева М.В., Настовьяк А.Г., Неизвестный И.Г., Шварц Н.Л. Имитационное моделирование роста нитевидных нанокристаллов GaAs: каталитический и самокаталитический рост // *Физика и техника полупроводников*. 2015. Т. 49. Вып. 1. С. 63-70.
11. Козенков О.Д., Болдырева Я.А., Санников В.Г., Бакланов И.О., Сычев И.В. Модель роста, лимитируемого гетерогенной химической реакцией, наноразмерных нитевидных кристаллов кремния при высокой плотности их расположения на подложке // *Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика*. 2023. №3. С.5-17.
12. Persson A.I., Larsson M.W., Stengstrom S., Ohlsson B.J., Samuelson L., Wallenberg L.R. Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth // *Nature Materials*. 2004. V.3. N.10. P. 677–681.

13. Sivakov V., Heyroth F., Falk F., Andra G., Christiansen S. Silicon nanowire growth by electron beam evaporation: Kinetic and energetic contributions to the growth morphology // *Journal of Crystal Growth*. 2007. V.300. P. 288–293.
14. Seifert W., Borgstrom M., Deppert K., Dick K.A., Johansson J., Larsson M.W., Martensson T., Skold N., Svensson C. P., Wacaser B.A., Wallenberg L.R., Samuelson L. Growth of one-dimensional nanostructures in MOVPE // *Journal of Crystal Growth*. 2004. V. 272. P. 211-220.
15. Nebol'sin V. A., Yur'ev V. A., Swaikat N., Vorob'ev A. Yu., Samofalova A. S. Effect of Temperature on the Growth Rate of Semiconductor Nanowires // *Inorganic Materials*, 2022. V. 58. N. 12. P. 1235–1241.
16. Xu H., Guo Y., Sun W., Liao Z., Burgess T., Lu H., Gao Q., Tan H. H., Jagadish C., Zou J. Quantitative study of GaAs nanowires catalyzed by Au film of different thicknesses // *Nanoscale Research Letters*. 2012. V.7. N.1. P.589-595.
17. Jacobsson D., Panciera F., Tersoff J., Reuter M.C., Lehmann S., Hofmann S., Dick K.A., Ross F.M. Dynamics and crystal phase switching in GaAs nanowires // *Nature*. 2016.V.351. P. 317-338.
18. Hauge H.I.T., Verheijen M.A., Conesa-Boj S., Etzelstorfer T., Watzinger M., Kriegner D., Zardo I., Fasolato C., Capitani F., Postorino P., Kolling S., Li A., Assali S., Stang J., Bakkers E.P.A.M. Hexagonal Silicon Realized // *Nano Letters*. 2015. V. 15. N. 9. P. 5855-5860.
19. Fröberg L. E., Seifert W., Johansson J. Diameter-dependent growth rate of InAs nanowires // *Physics Review B*. 2007.V.76. P. 153401.
20. Nebol'sin V. A, Dolgachev A.A., Dunaev A.I., Zavalishin M.A. On the general regularities of the growth of micro- and nanoscale Si whiskers // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2008. V.72. N.9. P.1217-1220.
21. Panciera F., Baraissov Z., Patriarche G., Dubrovskii V. G., Glas F., Traversers L., Mirsaidov U., Harmand J.-C. Phase selection in self-catalyzed GaAs nanowires // *Nano Letters*. 2020. V. 20. N. 3. P.1669-1675.

22. Nebol'sin V.A., Shchetinin A.A. A Mechanism of Quasi-one-dimensional Vapor Phase Growth Of Si And GaP Whiskers // *Inorganic Materials*. 2008. V. 44. N.10. P. 1033-1040.

23. Nebol'sin V.A., Swaikat N. About Some Fundamental Aspects of the Growth Mechanism Vapor-Liquid-Solid Nanowires // *Journal of Nanotechnology*. 2023. P. 7906045.

24. Небольсин В.А., Щетинин А.А., Даринский Б.М., Попова Е.Е. О зонах питания нитевидных кристаллов кремния, растущих из газовой фазы // *Известия вузов. Физика*. 1989. Т.32. №6. С.115-116.

25. Zangwill A. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge. 1988. P. 136.

26. Joyce H., Gao Q., Hoe Tan H., Jagadish C. Process to grow nanowires controls key properties // <https://spie.org/news/1776-process-to-grow-nanowires-controls-key-properties>

27. Chou Y.-C., Panciera F., Reuter M. C., Stacha E. A., Ross F. M. Nanowire growth kinetics in aberration corrected environmental transmission electron microscopy // *Chemical Communication*. 2016. V. 52. P. 5686-5689.

References

1. Bootsma G. A., Gassen H. J. A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane // *Journal of Crystal Growth*. 1971.V.10. P. 223-234.

2. Givargizov E.I. *Growth of whisker and plate-like crystals from steam*. M.: Nauka, 1977. 304 p. (in Russia).

3. Weyher J. Some notes of the growth kinetics and morphology of VLS Si crystals grown with Pt and Au as liquid-forming agents // *Journal of Crystal Growth*. 1978. V. 43. P.235-244.

4. Shchetinin A.A. Kinetics of growth and formation of whisker-like silicon crystals: Author's abstract. dis. for the job application scientist step. Doctor of Phys-

ics and Mathematics Sciences: (01.04.07) / Voronezh Polytechnic institute - Voronezh, 1992. 31 p. (in Russia).

5. Lew K. K., Redwing J. M. Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates // *Journal of Crystal Growth*. 2003. V.254. P.14-22.

6. Dubrovsky V.G., Sibirev N.V., Suris R.A., Tsyrlin G.E., Ustinov V.M., Tchernycheva M., Harmand J.C. On the role of surface diffusion of adatoms in the formation of nanometer whiskers // *Physics and technology of semiconductors*. 2006. T.40. I.9. P.1103-1110 (in Russia).

7. Schmidt V., Senz S., Gosele U. Diameter dependence of the growth velocity of silicon nanowires synthesized via the vapor-liquid-solid mechanism // *Physics Review B*. 2007.V.75. N. 4. P. 045335.

8. Noor Mohammad S. General theoretical model for the vapor-phase growth and growth rate of semiconductor nanowires // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2010. V. 28. N.2. P. 329-352.

9. Thombare S. V., Marshall A. F., McIntyre P. C. Kinetics of Ge NW growth by the vapor-solid-solid mechanism with a Ni-based catalyst // *APL Materials*. 2013. V. 1. P. 061101.

10. Knyazeva M.V., Nastovyak A.G., Neizvestny I.G., Shvarts N.L. Simulation modeling of the growth of GaAs nanocrystals: catalytic and self-catalytic growth // *Physics and technology of semiconductors*. 2015. T. 49. Issue. 1. pp. 63-70 (in Russia).

11. Kozenkov O.D., Boldyreva Ya.A., Sannikov V.G., Baklanov I.O., Sychev I.V. Model of growth, limited by a heterogeneous chemical reaction, of nano-sized silicon whiskers at a high density of their location on the substrate. *Vestnik VSU. Series: Physics. Mathematics*. 2023. No. 3. P.5-17 (in Russia).

12. Persson A.I., Larsson M.W., Stengstrom S., Ohlsson B.J., Samuelson L., Wallenberg L.R. Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth // *Nature Materials*. 2004. V.3. N.10. P. 677–681.

13. Sivakov V., Heyroth F., Falk F., Andra G., Christiansen S. Silicon nanowire growth by electron beam evaporation: Kinetic and energetic contributions to the growth morphology // *Journal of Crystal Growth*. 2007. V.300. P. 288–293.
14. Seifert W., Borgstrom M., Deppert K., Dick K.A., Johansson J., Larsson M.W., Martensson T., Skold N., Svensson C. P., Wacaser B.A., Wallenberg L.R., Samuelson L. Growth of one-dimensional nanostructures in MOVPE // *Journal of Crystal Growth*. 2004. V. 272. P. 211-220.
15. Nebol'sin V. A., Yur'ev V. A., Swaikat N., Vorob'ev A. Yu., Samofalova A. S. Effect of Temperature on the Growth Rate of Semiconductor Nanowires // *Inorganic Materials*, 2022. V. 58. N. 12. P. 1235–1241.
16. Xu H., Guo Y., Sun W., Liao Z., Burgess T., Lu H., Gao Q., Tan H. H., Jagadish C., Zou J. Quantitative study of GaAs nanowires catalyzed by Au film of different thicknesses // *Nanoscale Research Letters*. 2012. V.7. N.1. P.589-595.
17. Jacobsson D., Panciera F., Tersoff J., Reuter M.C., Lehmann S., Hofmann S., Dick K.A., Ross F.M. Dynamics and crystal phase switching in GaAs nanowires // *Nature*. 2016.V.351. P. 317-338.
18. Hauge H.I.T., Verheijen M.A., Conesa-Boj S., Etzelstorfer T., Watzinger M., Kriegner D., Zardo I., Fasolato C., Capitani F., Postorino P., Kolling S., Li A., Assali S., Stang J., Bakkers E.P.A.M. Hexagonal Silicon Realized // *Nano Letters*. 2015. V. 15. N. 9. P. 5855-5860.
19. Fröberg L. E., Seifert W., Johansson J. Diameter-dependent growth rate of InAs nanowires // *Physics Review B*. 2007.V.76. P. 153401.
20. Nebol'sin V. A, Dolgachev A.A., Dunaev A.I., Zavalishin M.A. On the general regularities of the growth of micro- and nanoscale Si whiskers // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2008. V.72. N.9. P.1217-1220.
21. Panciera F., Baraissov Z., Patriarche G., Dubrovskii V. G., Glas F., Travers L., Mirsaidov U., Harmand J.-C. Phase selection in self-catalyzed GaAs nanowires // *Nano Letters*. 2020. V. 20. N. 3. P.1669-1675.

22. Nebol'sin V.A., Shchetinin A.A. A Mechanism of Quasi-one-dimensional Vapor Phase Growth Of Si And GaP Whiskers // *Inorganic Materials*. 2008. V. 44. N.10. P. 1033-1040.

23. Nebol'sin V.A., Swaikat N. About Some Fundamental Aspects of the Growth Mechanism Vapor-Liquid-Solid Nanowires // *Journal of Nanotechnology*. 2023. P. 7906045.

24. Nebolsin V.A., Shchetinin A.A., Darinsky B.M., Popova E.E. On the feeding zones of whisker-like silicon crystals growing from the gas phase // *Russian journal Physics*. 1989. T.32. No. 6. P.115-116 (in Russia).

25. Zangwill A. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge. 1988. P. 136.

26. Joyce H., Gao Q., Hoe Tan H., Jagadish C. Process to grow nanowires controls key properties // <https://spie.org/news/1776-process-to-grow-nanowires-controls-key-properties>

27. Chou Y.-C., Panciera F., Reuter M. C., Stacha E. A., Ross F. M. Nanowire growth kinetics in aberration corrected environmental transmission electron microscopy // *Chemical Communication*. 2016. V. 52. P. 5686-5689.

Небольсин Валерий Александрович – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета
Вербицкий Иван Александрович – студент 4-го курса направления подготовки 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника» Воронежского государственного технического университета

УДК 544:691

**МЕХАНИЗМЫ САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ
КОМПОЗИТОВ**

О.В. Артамонова*, О.Я. Куликова

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

**Адрес для переписки: Артамонова Ольга Владимировна,*

E-mail: ol_artam@rambler.ru

В этой статье дается обзор научно-технической литературы по механизмам самовосстановления современных композитов. Рассмотрены основные способы получения полимерных, керамических и металлических композитов, перечислены и описаны механизмы их самовосстановления, а также области их применения. Показано, что изучение механизмов самовосстановления современных композитов открывает перед инженерами перспективы для создания более долговечных и надежных конструкций и изделий.

Ключевые слова: механизмы самовосстановления, самовосстанавливающиеся композиты, полимерные материалы, керамические материалы, металлические материалы

SELF-HEALING MECHANISMS OF MODERN MATERIALS

O.V. Artamonova*, O.Y. Kulikova

**Address for correspondence: Artamonova Olga Vladimirovna,*

E-mail: ol_artam@rambler.ru

This article provides a review of the scientific and technical literature on the self-healing mechanisms of modern composites. The main methods for producing polymer, ceramic and metal composites are considered, the mechanisms of their self-healing, as well as their areas of application are listed and described. It is shown that studying the self-healing mechanisms of modern composites opens up prospects for engineers to create more durable and reliable structures and products.

Keywords: self-healing mechanisms, self-healing composites, polymeric materials, ceramic materials, metallic materials

Введение. Концепция искусственных материалов с эффектом самовосстановления появилась несколько десятилетий назад. Самовосстанавливающиеся материалы (материалы с эффектом самовосстановления) представляют собой искусственно созданные системы, способные самостоятельно частично или полностью восстанавливать исходные характеристики после причиненных им повреждений. При этом процессы восстановления происходят самопроизвольно без какого-либо внешнего вмешательства извне. Хорошо известно, что природные биологические системы, обладают способностью к самовосстановлению и регенерации своих функций после получения ими внешних механических повреждений. Причем в данных системах это наблюдается как на микроуровне единичных молекул, восстановление ДНК, так и на макроуровне, например, срастание поврежденной костной системы или регенерация поврежденных кровеносных сосудов и т.д. Стоит отметить, что искусственные материалы, созданные человеком, не обладают подобной способностью к самовосстановлению. Однако концепция самовосстанавливающихся материалов может быть перспективной и для них, потому что способность к самовосстановлению ка-

ких-либо свойств открыли бы новые возможности в обеспечении длительного срока службы и надежности материалов, позволили бы снизить затраты на поддержание их в рабочем состоянии и ремонт, а также повысить уровень безопасности конструкции или изделия в целом, особенно в труднодоступных зонах. Поэтому в настоящее время материалы с эффектом самовосстановления являются предметом одной из самых исследуемых областей материаловедения [1 – 29].

В зависимости от механизма процессов самовосстановления искусственные материалы можно разделить на автономные и неавтономные (аутогенные). Для автономных механизмов самовосстановления композит способен частично или полностью восстановить свои исходные характеристики без какого-либо дополнительного воздействия извне, а для неавтономных механизмов самовосстановления дополнительно необходимо внешнее инициирование изменение температуры, pH среды, облучение УФ и др. процесса восстановления.

По способу организации самого процесса восстановления механизмы самовосстановления можно классифицировать на «внешние» и «внутренние». «Внешние» механизмы основаны на специально введенных в матрицу композита восстанавливающих компонентов, например, макро- и микрокапсул с «залечивающими агентами», а «внутренние» механизмы не требуют введения каких-либо дополнительных химических веществ.

Стоит отметить, что чрезвычайно сложный характер процессов, участвующих в самовосстановлении исходных характеристик композитов, требует детального рассмотрения процессов на каждом уровне структуры: молекулярном, микроскопическом и макроскопическом.

Современные искусственные материалы условно можно разделить на полимеры, керамики, цементы и металлы, различные сочетания этих материалов будут образовывать композиты, например, армированные или слоистые материалы, сэндвичные панели и т.д.

В данной статье проведен аналитический обзор научных публикаций, изданных по проблеме создания самовосстанавливающихся полимерных, керами-

ческих и металлических композитов, механизмам их самовосстановления, а также применение их в практической реализации.

Самовосстанавливающиеся полимерные композиты

Самовосстановление в полимерах, наиболее востребовано в случаях механических повреждений различного масштабного уровня: в микротрещинах, в макротрещинах, в участках с разъединенными поверхностями. При этом повреждение уровня микротрещины, вызванное механическим воздействием, может привести к сильному повреждению на макроуровне, поэтому «самозалечивание» микротрещин становится, является актуальнейшей задачей полимерного материаловедения и надежной защитой от образования макротрещин и дальнейших разрушений композита.

В настоящее время известно, что все классы полимеров (от терморезистивных до термопластичных эластомеры), а также армированные волокнами полимерные композиты обладают потенциалом самовосстановления. Основной задачей исследований в этом направлении является восстановление механической целостности после квазистатического разрушения.

При автономном механизме самовосстановления «заживляющий агент», введенный в полимерную матрицу, восстанавливает полученное повреждение. При неавтономном механизме самовосстановления в самой матрице имеются возможности восстановления, как правило, за счет образования новых химических связей под действием внешнего воздействия [23, 24].

Автономный механизм самовосстановления в основном базируется на капсульной и сосудистых методах самозалечивания. Например, в термопласты вводятся «залечивающиеся агенты» в виде закрытых капсул, внутри микрокапсул находится «залечивающий агент», который доставляется в поврежденный участок при разрыве капсулы [25 – 27]. При этом «залечивающий агент» должен иметь низкую вязкость и способность стабильно храниться в микрокапсулах. Более того, необходимо выполнить сложные условия для реализации данного механизма, которые заключаются в одновременном создании достаточно

прочной оболочки микрокапсулы для ее успешной интеграции в полимер и легком разрушении при повреждении для высвобождения «лечащего агента». Наиболее эффективными «залечивающими агентами» в данном случае выступают полифенолформальдегидные смолы (ПФФС), которые обладают более высокой стабильностью свойств и позволяют мгновенно активироваться, предотвращая распространение трещин. Во время полимеризации было замечено, что по мере увеличения среднего размера микрокапсулы толщины оболочки механическое усилие для активации микрокапсул возрастало, поэтому синтезировали микрокапсулы с ПФФС меньшего размера, с более тонкой оболочкой для более быстрого запуска процесса самовосстановления трещины [28, 29].

В настоящее время применяются различные типы микрокапсульных систем, такие как система «микрокапсула – катализатор», двухкапсульная и многокапсульная системы и микрокапсулы со «спящим» отвердителем [24]. Микрокапсульный метод имеет один существенный недостаток, заключающийся в том, что самозалечивание чаще всего возможно только при условии однократного повреждения, так как стоит «лечащему агенту» восстановить целостность полимера, он более не сможет сделать это повторно.

Поэтому все чаще рассматриваются системы самовосстановления «сосудистого» типа [23, 28], этот подход предлагает повторное, а то и многократное заживление. В данном случае «залечивающие агенты» и катализаторы вводят через тонкие наноразмерные или микроразмерные трубки и после изолируют в полых каналах. При появлении микротрещины часть «залечивающих агентов» высвобождается, устраняя повреждение, в то время как не успевшие активироваться агенты останутся неактивными до следующего механического повреждения.

Неавтономный механизм самовосстановления отличается от автономного тем, что в нем фактически отсутствует какой-либо введенный «залечивающий агент», тем не менее, при повреждении полимера наблюдается эффект самовосстановления. Подобные материалы обладают подвижностью и хаотичным распределением в пространстве собственных полимерных цепей, обратимую по-

лимеризацию, плавление термопластичных фаз, водородную связь или ионные взаимодействия при иницировании самовосстановления [1]. Особенностью является то, что все эти реакции обратимы, и именно это позволяет проводить многократное самовосстановление данных полимерных композитов.

Механических повреждений в полимерных композитах, возможно, восстановить за счет использования либо ковалентных связей (используются различные реакции сшивания, Дильса-Альдера и др.), либо нековалентных взаимодействий (за счет образования водородных связей и комплексных соединений, ароматического π - π -взаимодействия, сил Ван-дер-Ваальса и др.) [3 – 8].

Реакции сшивания могут быть самоиницированы или вызываться облучением и механическим воздействием на специально введенные низкомолекулярные соединения или на реакционные группы, связанные с основной цепью макромолекулы. Примером залечивания с помощью ковалентного сшивания является использование реакций, приводящих к формированию устойчивых связей между ацилгидразиновыми группами на концах макромолекул полиэтиленоксида (ПЭО). Реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера используется в таких специально модифицированных материалах, как эпоксидные смолы, полиакрилаты и полиамиды. Образование связей между диеном и диенофилом после их физического разрыва может стимулироваться внешним излучением на материал или повышением его температуры, однако чрезмерное повышение температуры может приводить к разрушению образовавшихся связей.

На рис. 1 представлены фотографии, иллюстрирующие, как разрезанный полимерный материал при нагреве или под воздействием ультрафиолетового излучения восстанавливает свою целостность за счёт протекания реакций циклоприсоединения в сополимере бутилметакрилата и оксидиоалкилена, тем самым реализуя самовосстановление поверхности [5, 6].

Термопластичные полимерные композиты, в которых присутствуют ковалентные связи, способные к обратимым реакциям, также могут проявлять свойства «самозалечивания». В качестве примера можно привести полимеры с привитыми алкоксиаминовыми группами (рис. 2) [3, 7 – 9].

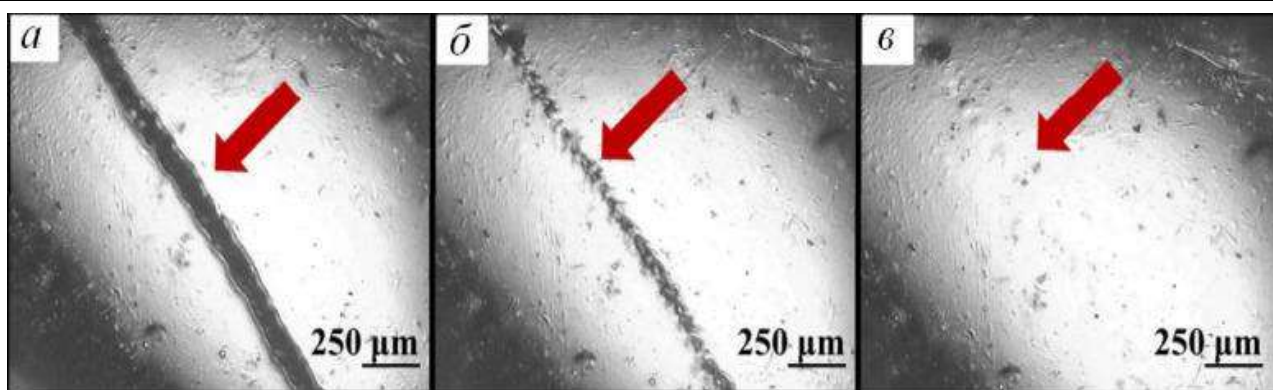


Рис. 1. Микрофотографии самовосстановления поверхности полимера при реализации реакции циклоприсоединения: а) исходный разрез, б) нагрев до 140 °С в течение 2 минут, в) нагрев до 140 °С в течение 5 минут – полное «залечивание» трещины [5]

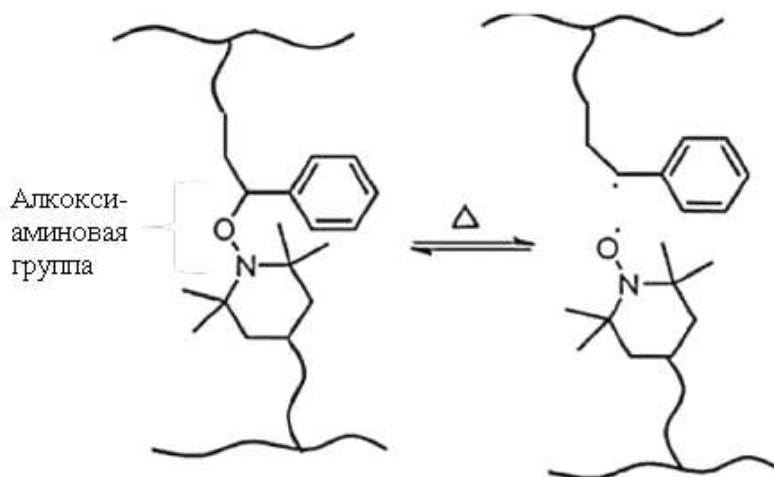


Рис. 2. Схематическое изображение обратимого разрыва связей в алкоксиаминовой группе [2, 8]

Большинство полимеров и полимерных композитов, находящиеся выше температуры стеклования обладают способностью к частичному или полному самовосстановлению при соединении разъединённых поверхностей. Этот механизм самовосстановления хорошо стимулируется дополнительным нагревом.

Самовосстанавливающиеся керамические композиты

Современная керамика – это материалы на основе различных оксидов металлов (например, Al_2O_3) и неметаллов (SiO_2), карбида кремния (SiC) или нитрида кремния (Si_3N_4). Основным недостатком монолитной керамики является низкая вязкость разрушения, что приводит к хрупкому разрушению и снижен-

ной термостойкости. В керамиках возможен эффект самовосстановление лишь небольших дефектов, размеры которых ограничиваются сотнями микрометров. Стоит отметить, что самовосстановление в керамических материалах микротрещин, вызванных механическим износом или тепловым напряжением, позволяет существенно улучшить их прочностные и другие эксплуатационные характеристики. Самовосстановление микротрещин в керамических материалах основано на процессах окисления составных частей керамической матрицы при высоких температурах. Такие эффекты самовосстановления наблюдаются в керамических материалах, содержащих фазы $M_{n+1}AX_n$ (МАХ-фаза), где М – переходный металл, А – элемент IIIA или IVA подгруппы периодической системы, Х – углерод или азот. В самовосстанавливающихся керамических материалах часто используются окислительные реакции, при этом объем оксида превышает объем исходного материала. В итоге микротрещины получаются заполненными оксидами А-элемента, сформированными из составляющих МАХ-фазы во время воздействия высокой температуры в кислородосодержащей атмосфере. Как результат, продукты этих реакций из-за увеличения объема могут быть использованы для заполнения небольших трещин [10–15].

Одним из примеров «самозалечивания» керамики – самовосстанавливающее окисление SiC-керамики. Активный SiC наполнитель, внедренный в матрицу, окисляется проникающим кислородом, тем самым образованный SiO_2 полностью заполняет трещину и в итоге устраняет любые микрповреждения [13].

Другой пример включает в себя получение композитного материала, состоящего из ZrO_2 , ZrB_2 и ZrC . Увеличение объемной доли ZrO_2 в композите приводит к более высокой степени самовосстановления, при этом полное заживление дефектов наблюдается при температуре $1600^\circ C$ [21, 22]. Стоит отметить, что механизм самовосстановления структуры и устранения сопутствующих дефектов керамических композиционных материалов $ZrB_2 - ZrC$ также зависит от объемной доли диоксида циркония. Повышение содержания ZrO_2 приводит к увеличению уплотнения композитов, полученных искровым плазмен-

ным спеканием при давлении 30 МПа и температуре 1900°C, и к уменьшению среднего размера спекаемых частиц. Отжиг на воздухе при 1200°C приводит к окислению композитов с образованием оксидного слоя, состоящего из пористой матрицы ZrO_2 . Было установлено, что толщина оксидного слоя увеличивалась с возрастанием объемной доли диоксида циркония, и полное самоустранение дефектов наблюдалось при его содержании выше 10%.

Рассмотренные выше самовосстанавливающиеся керамические композиты проявляют свои свойства при высоких температурах от 1000°C, однако существует керамический композит, демонстрирующий способности к самовосстановлению и в более низком температурном диапазоне. Это керамический композит искрового плазменного спекания (ИПС) состава $SiC-Al_2O_3-B_4C$ [23]. Исследование заживления трещин проводили с помощью теста на твердость по Виккерсу (оптический метод для определения значения твердости образца, при котором измеряется размер отступа, оставленного индентором). Исходно на образцы наносились трещины определенной длины через выверенную нагрузку, после чего образцы нагревали от 600°C до 800°C при скорости 10°C в минуту. По окончании эксперимента было установлено полное самовосстановление трещин в композите. Керамический композит проявлял лучшую эффективность заживления при 700°C в течение 30 минут, восстанавливая прочность на изгиб до 94,2 % от первоначальной. Механизм залечивания керамического композита состава $SiC - Al_2O_3 - B_4C$ показывает, что продуктом окисления B_4C является B_2O_3 , который течет в трещины в виде жидкой фазы. После охлаждения его объем расширяется до максимума, что позволяет полностью заполнить трещины и восстановить прочность керамического композита. Однако также наблюдалось множественное образование пор в углублении трещины при времени заживления 300 минут, т.е. чрезмерное увеличение продолжительности заживления привело к еще большему количеству дефектов, вызванных возникшими порами, что повлияло отрицательно на прочностные свойства данной керамики.

Покрyтия керамических композитов также проявляют способность к самовосстановлению и сами по себе являются полезными и распространенными

материалами, используемыми во многих областях. Они могут быть нанесены во время изготовления композита или изготовлены отдельно и адгезионно связаны с поверхностью композита. Наиболее часто используемая комбинация «покрытие – матрица» представляет собой покрытие Si для матрицы SiC. Углерод более чувствителен к окислению, чем SiC, поэтому при продолжительном окислении образует защитный слой SiO₂. Термобарьерное покрытие (ТБП) защищает материал, находящийся за покрытием, от нагрева и, как следствие, от повышенного окисления. ТБП может защитить материал от повышенной температуры и впоследствии уменьшить скорость окисления.

Также заживление трещин наблюдалось во многих керамиках, таких как SiC и Si₃N₄, а также в композитах состава муллит/SiC и Si₃N₄/SiC. Самовосстановление силикатного покрытия может происходить во время его изготовления или использования. Механизм самозаживления проходит через стадию образование оксида в вязкой жидкой фазе в соответствующем температурном диапазоне. Например, в композите состава Al₂O₃–SiC–Y₂O₃ с ТБП из Al₂O₃ и Y₂O₃ при температурах выше 1300°C образуется жидкая оксидная фаза сложного состава Al₂O₃–SiO₂–Y₂O₃, которая герметизирует существующие трещины [13]. Конструкция эффективного покрытия для керамического композита должна учитывать низкую проницаемость кислорода, коррозионную стойкость, а также термохимическую и термомеханическую совместимость с композитом при повышенных температурах и нагрузках. При этом многослойные покрытия являются более эффективными, чем однослойные.

Также важно отметить уникальные свойства керамического композита состава Ti₂AlC, состоящего из крупных стержневидных частиц с небольшим количеством примесей Ti₃AlC₂ и Ti_{1.25}Al_{2.75}, которые синтезируют путем горячего прессования смеси Ti, Al и C при температуре 1450° C в течение 8 часов при давлении 30 МПа. Уникален данный композит тем, что он обладает способностью многократно устранять полученные повреждения. В самовосстанавливающейся Ti₂AlC керамике используется эффект заполнения трещины соединениями α-Al₂O₃ и TiO₂, образующимися при высокой температуре в воз-

душной среде (рис. 3) [14, 15]. Остаточная прочность при изгибе восстанавливается до исходных значений в результате заполнения трещин образующимися частицами α - Al_2O_3 в присутствии TiO_2 [14 – 15].

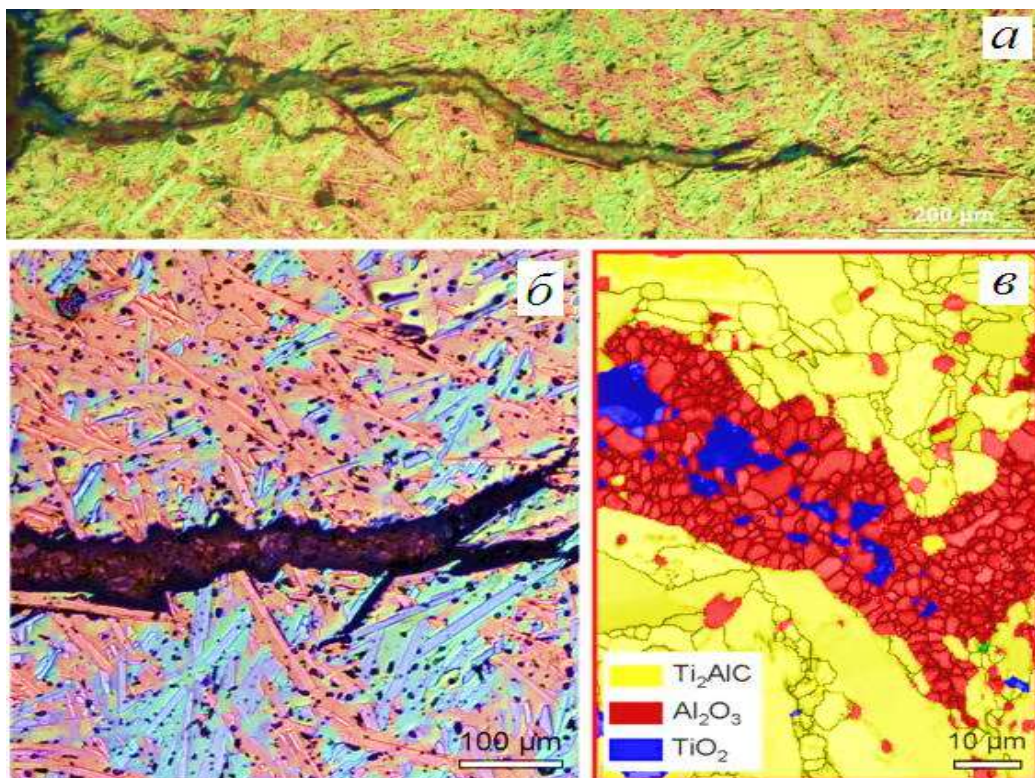


Рис. 3. Изображение самовосстановленной трещины в керамическом композите Ti_2AlC : а) после выдержки в печи при 1200°C в течение 100 часов, б) увеличенное изображение участка трещины, в) «картирование» по элементному составу соединений в «залеченной» трещине [15]

Самовосстанавливающиеся металлические материалы

В металлических материалах из-за их особых свойств достигнуть эффекта самовосстановления очень затруднительно, это связано с особенностями металлической связи между атомами и их низкой подвижностью при рабочих температурах. В основном дефекты в металлах «залечиваются» двумя способами: введением в основную матрицу материала более легкоплавких и пластичных фаз; ускоренным формированием агломератов из фаз, выделяющихся при определённых условиях из основного материала в местах дефектов. В обоих случаях образовавшиеся фазы могут «залечивать» дефект, предотвращая образование

пустот, и остановить дальнейший рост разрушения (рис. 4) [16 – 20]. Эффективность данного механизма самовосстановления зависит от температуры, приложенного напряжения, места дефекта, его ориентации в поле напряжений и границ зерна [17].

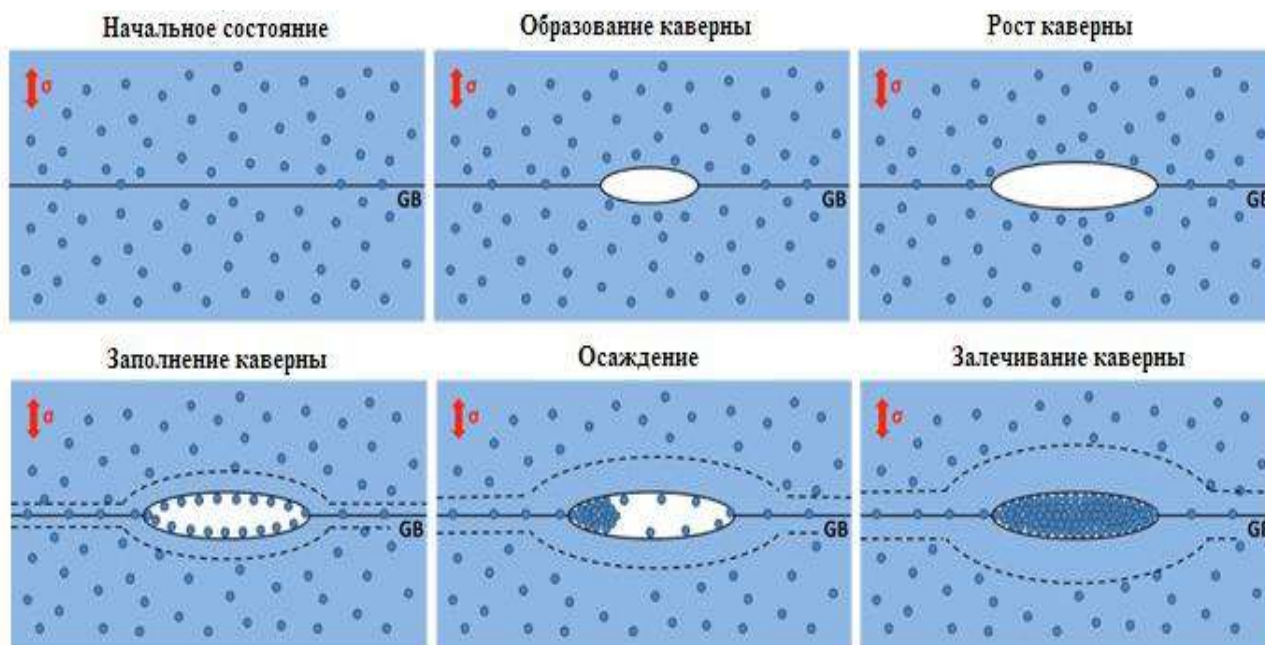


Рис. 4. Иллюстрация механизма роста каверны и перемещения в неё атомов «заживляющего агента» из перенасыщенного твердого раствора [16]

Экспериментальные исследования «залечивания» трещин с помощью выделения фаз и ползучести каверн в сталях продемонстрировали динамические выделения меди, нитрида бора или золота на поверхности «ползущей» каверны [20].

В некоторых металлических материалах также используют механизмы «врождённого самозалечивания» за счёт пассивации поверхности, которые косвенно можно отнести к «самозалечиванию». Например, в таком химически активном металле как алюминий и большинстве сплавов на его основе, поверхность металла в атмосфере достаточно быстро переходит в неактивное, пассивное состояние, связанное с образованием тонких и, в то же самое время, прочных поверхностных слоёв соединений, препятствующих коррозии.

Заключение. Автономные процессы самовосстановления в полимерных материалах наблюдаются в высокомолекулярных системах, а также при введении в полимерную матрицу капсул или иных структурных элементов с различными «залечивающими» реагентами. Для запуска неавтономных процессов самовосстановления в полимерах требуются какие-либо внешние воздействия (повышенная температура или оптическое излучение). При этом можно выделить следующие пути их реализации: самозалечивание на основе обратимых реакций (процесс базируется на реакциях Дильса-Альдера); самовосстановление основанное на включении плавких термопластичных добавок в матрицу термореактивного материала, когда нагревание позволяет перераспределить термопластичные добавки в микротрещины, предотвращая их разрастание; самовосстановление реализуемое за счёт динамических надмолекулярных связей и иономеров [4].

Самовосстановление в керамических композитах основано на процессах окисления составных частей керамической матрицы при высоких температурах. Самовосстановление позволяет существенно улучшить их прочностные и другие эксплуатационные характеристики, однако, в керамиках возможен эффект самовосстановление лишь небольших дефектов 100 – 500 мкм.

В металлах из-за их особых свойств достигнуть эффекта самовосстановления очень трудно, при этом дефекты «залечиваются» двумя способами: введением в основную матрицу материала более легкоплавких и пластичных фаз или ускоренным формированием агломератов из фаз, выделяющихся при определённых условиях из основного материала в местах дефектов.

В заключение можно отметить, что изучение механизмов самовосстановления современных материалов открывает перед инженерами перспективы для создания более долговечных и надёжных конструкций и изделий, а новые технологии, основанные на принципе самовосстановления, могут революционизировать современные отрасли строительства, авиации, автомобилестроения и другие.

Список литературы

1. Бекас Д.Г., Цирка К., Бальцис Д. и др. Самовосстанавливающиеся материалы: Обзор достижений в области материалов, методов оценки, характеристики и мониторинга//Композит. Часть 2, 2016. № 87. С. 92–119.
2. Yang Y., Ding X., Urban M.W. Химические и физические аспекты самовосстанавливающихся материалов//Прогресс в полимерной науке. 2015. В. 49-50. С. 34–59.
3. Scheiner M., Dickens T.J., Okoli O. Прогресс в направлении самовосстанавливающихся полимеров для композитных структурных применений//Полимер. 2016. В. 83. С. 260–282.
4. Такур В.К., Кесслер М.Р. Самовосстанавливающиеся полимерные нанокompозитные материалы: Обзор//Полимер. 2015. В. 69. С. 369–383.
5. Kötteritzsch J., Hager M.D., Schubert U.S. Настройка самовосстанавливающегося поведения однокомпонентных внутренних полимеров//Полимер. 2015. В. 69. С. 321–329.
6. Mayo J.D., Adronov A.J. Влияние химии спейсеров на формирование и свойства линейного обратимого полимера//Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2013. В. 51 (23). С. 5056–5066.
7. Амамото Ю., Оцука Х., Такахара А. и др. Самовосстановление ковалентно сшитых полимеров путем перетасовки тиурамдисульфидных фрагментов на воздухе в видимом свете//Advanced Materials. 2012. В. 24 (29). С. 3975–3980.
8. Юань Ю.К. и др. Самовосстанавливающиеся полимерные материалы с использованием эпоксидной смолы/меркаптана в качестве целителя//макромолекул. 2008. В. 41(14). С. 5197–5202.
9. Юань Ю.К., Йе Ю., Ронг М.З. и др. Самовосстановление повреждений от удара с низкой скоростью в стеклоткани/эпоксидных композитах с использованием эпоксиэмеркаптанового целителя//Smart Materials and Structures. 2011. В. 20 (1) С. 15–24.

10. Nakaо W., Abe S. Повышение способности самовосстановления при окислении индуцированной самовосстанавливающейся керамики путем модификации лечебного агента//Smart Materials and Structures. 2012. В. 21 (2). С. 1–7.
11. Farle A., Kwarkernaak C., Van der Zwaag S. et al. Концептуальное исследование потенциала керамики Mn + 1AX_n-фазы для самовосстановления повреждения трещины//Журнал Европейской керамической Society. 2015. В. 35. С. 37–45.
12. Ёсиока С., Накао В. Методика оценки самовосстанавливающегося агента структурной керамики//Журнал интеллектуальных материальных систем и структур. 2015. В. 26, V. 11. С. 1395–1403.
13. Ono M., Nakaо W., Takahashi K. et al. Новая методология для гарантии структурной целостности композитного Al₂O₃/SiC с использованием заживления трещин и проверочного теста//Усталость и разрушение инженерных материалов и конструкций. 2007. В. 30 (7). С. 599–607.
14. Yang H.J., Pei Y.T., Rao J.C. et al. Самовосстанавливающиеся характеристики Ti₂AlC керамики//Журнал материалов Chemistry.2012. В. 22 (17). С. 8304–8313.
15. Shibo L., Guiming S., Kwakernaak K. et al. Многократное заживление трещин Ti₂AlC керамики//Журнал Европейского керамического Society. 2012. В. 32 (8). С. 1813–1820.
16. Zhang S. et al. Самовосстановление повреждения от ползучести осаждением золота в сплавах железа//Advanced Engineering Materials.2015. В. 17 (5). С. 21–26.
17. Shinya N., Kyono J., Laha K. Самовосстанавливающееся влияние осаждения нитрида бора на кавитацию ползучести в аустенитной нержавеющей стали//Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2006. В. 17. С. 1127–1133.
18. Laha K., Kyono J., Shinya N. Передовое сопротивление ползучести кавитации Cu-содержащей 18Cr-12Ni-Nb аустенитной нержавеющей стали//ScriptaMaterialia. 2007. В. 56 (10), С. 915–918.

19. Он С.М. и др. Термически активированное осаждение при деформационных дефектах в сплавах Fe-Cu и Fe-Cu-B-N, изученных с помощью позитронной аннигиляционной спектроскопии//Физический обзор. 2010.В. 81 (9) С. 94–103.

20. Zhang, S. et al. Вызванное дефектом осаждение Au в сплавах Fe-Au и Fe-Au-B-N, изученное методом рассеяния/ /ActaMaterialia.2013.V малых углов нейтронов in situ. 61 (18). С. 7009–7019.

21. Дедова С., Бурлаченко А. Г., Мировой Я. А., и др. Самовосстановление в ZrB₂-ZrC-SiC-ZrO₂ керамике//Материалы конференции AIP: Материалы международной конференции по передовым материалам с иерархической структурой для новых технологий и надежных структур 2167 (1): 020067. 2019. С. 1 – 4.

22. Димитриос Е.А. Самовосстанавливающиеся керамические матричные композиты А. Монография//Керамические матричные полимеры. 2021. С. 5 – 12.

23. Baoguo W., Rong T., Yinglong W., et al. Самовосстановление SiC-Al₂O₃-B₄C керамических композитов при низких температурах//Материалы. В. 15. 2022. С. 2 – 5.

24. Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C. и др. Self-Healing Polymers and Composites//Polymers. 2020.В. 40. С. 259 – 275.

25. Blaiszik B.J., Sottos N.R., White S.R. Нанокapsулы для самовосстанавливающихся материалов//Композиты Наука и техника. В. 25.2015. С. 978–986.

26. Blaiszik B.J., Caruso M.M., McIlroy D.A., Moore J.S., White S.R., Sottos N.R, Микрокапсулы, наполненные реактивными растворами для самовосстанавливающихся материалов // Полимер. 2009. В. 50. С. 990 – 997.

27. Zhu D.Y., Rong M.Z., Zhang M.Q. Самовосстанавливающиеся полимерные материалы на основе микроинкапсулированных целителей: от дизайна до приготовления // Прогресс в полимерной науке. 2015. В. 49-50. С. 175 – 220.

28. Vintila S., Ghitman J., Iovu H., et al. Самовосстанавливающийся подход микрососудистой системы на полимерных композитных материалах//. 2022, В. 14. С. 1 – 20.

29. Фариша Н.Н., Кахар Н.Н., Осман А.Ф. и др. Универсальность полимерных материалов как самовосстанавливающихся агентов для различных типов применений: Обзор // *Polymers*. 2021. В. 13 (8). С. 1194.

References

1. Bekas D.G., Tsirka K., Baltzis D. et al. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques // *Composites Part B*. 2016. № 87. Pp. 92–119.

2. Yang Y., Ding X., Urban M.W. Chemical and physical aspects of self-healing materials // *Progress in Polymer Science*. 2015. V. 49–50. Pp. 34–59.

3. Scheiner M., Dickens T.J., Okoli O. Progress towards self-healing polymers for composite structural applications // *Polymer*. 2016. V. 83. Pp. 260–282.

4. Thakur V.K., Kessler M.R. Self-healing polymer nanocomposite materials: A review // *Polymer*. 2015. V. 69. Pp. 369–383.

5. Kötteritzsch J., Hager M.D., Schubert U.S. Tuning the Self-Healing Behavior of One-Component Intrinsic Polymers // *Polymer*. 2015. V. 69. Pp. 321–329.

6. Mayo J.D., Adronov A. J. Effect of spacer chemistry on the formation and properties of linear reversible polymer // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2013. V. 51(23). Pp. 5056–5066.

7. Amamoto Y., Otsuka H., Takahara A. et al. Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light // *Advanced Materials*. 2012. V. 24(29). Pp. 3975–3980.

8. Yuan Y.C. et al. Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant // *Macromolecules*. 2008. V. 41(14). Pp. 5197–5202.

9. Yuan Y.C., Ye Y., Rong M.Z. et al. Self-healing of lowvelocity impact damage in glass fabric/epoxy composites using an epoxymercaptan healing agent // *Smart Materials and Structures*. 2011. V. 20 (1). Pp. 15–24.

10. Nakao W., Abe S. Enhancement of the self-healing ability in oxidation induced self-healing ceramic by modifying the healing agent // *Smart Materials and Structures*. 2012. V. 21(2). Pp. 1–7.

11. Farle A., Kwarkernaak C., Van der Zwaag S. et al. A conceptual study into the potential of $Mn+1AX_n$ -phase ceramics for self-healing of crack damage // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. V. 35. Pp. 37–45.
12. Yoshioka S., Nakao W. Methodology for evaluating self-healing agent of structural ceramics // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2015. V. 26, V. 11. Pp. 1395–1403.
13. Ono M., Nakao W., Takahashi K. et al. A new methodology to guarantee the structural integrity of Al_2O_3/SiC composite using crack healing and a proof test // *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*. 2007. V. 30(7). Pp. 599–607.
14. Yang H.J., Pei Y.T., Rao J.C. et al. Self-healing performance of Ti_2AlC ceramic // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. V. 22(17). Pp. 8304–8313.
15. Shibo L., Guiming S., Kwakernaak K. et al. Multiple crack healing of a Ti_2AlC ceramic // *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. V. 32 (8). Pp. 1813–1820.
16. Zhang S. et al. Self-healing of creep damage by gold precipitation in iron alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2015. V. 17(5). Pp. 21–26.
17. Shinya N., Kyono J., Laha K. Self-healing effect of boron nitride precipitation on creep cavitation in austenitic stainless steel // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2006. V. 17. Pp. 1127–1133.
18. Laha K., Kyono J., Shinya N. An advanced creep cavitation resistance Cu-containing 18Cr-12Ni-Nb austenitic stainless steel // *Scripta Materialia*. 2007. V. 56(10), Pp. 915–918.
19. He S.M. et al. Thermally activated precipitation at deformation-induced defects in Fe-Cu and Fe-Cu-B-N alloys studied by positron annihilation spectroscopy // *Physical Review*. 2010. V. 81(9). Pp. 94–103.
20. Zhang, S. et al. Defect-induced Au precipitation in Fe–Au and Fe–Au–B–N alloys studied by in situ small-angle neutron scattering // *Acta Materialia*. 2013. V. 61(18). Pp. 7009–7019.

21. Dedova S., Burlachenko A. G., Mirovoy Y. A., et al. Self-healing in ZrB₂-ZrC-SiC-ZrO₂ ceramics // AIP Conference Proceedings: Proceedings of the international conference on advanced materials with hierarchical structure for new technologies and reliable structures 2167(1):020067. 2019. Pp. 1 – 4.
22. Dimitrios E.A. Self-healing Ceramic Matrix Composites A Monograph // Ceramic Matrix Polymers. 2021. Pp. 5 – 12.
23. Baoguo W., Rong T., Yinglong W., et al. Self-Healing of SiC-Al₂O₃-B₄C Ceramic Composites at Low Temperatures // Materials. V. 15. 2022. Pp. 2 – 5.
24. Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., et al. Self-Healing Polymers and Composites // Polymers. 2020. V. 40. Pp. 259 – 275.
25. Blaiszik B.J., Sottos N.R., White S.R. Nanocapsules for self-healing materials // Composites Science and Technology. V. 25. 2015. Pp. 978–986.
26. Blaiszik B.J., Caruso M.M., McIlroy D.A., Moore J.S., White S.R., Sottos N.R. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials // Polymer. 2009. V. 50. Pp. 990–997.
27. Zhu D.Y., Rong M.Z., Zhang M.Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: from design to preparation // Progress in Polymer Science. 2015. V. 49-50. Pp. 175 – 220.
28. Vintila S., Ghitman J., Iovu H., et al. A Microvascular System Self-Healing Approach on Polymeric Composite // Materials. 2022. V. 14. Pp. 1 – 20.
29. Farisha N.N., Kahar N.N., Osman A.F., et al. Versatility of Polymeric Materials as Self-Healing Agents for Various Types of Applications: A Review // Polymers. 2021. V. 13(8). Pp. 1194

Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета
Куликова Ольга Ярославна – студент группы БСТР-2315, факультета экономики, менеджмента и инновационных технологий Воронежского государственного технического университета

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ:
ЧАСТЬ 1. МЕТОДЫ АУТОГЕННОГО (НЕАВТОНОМНОГО)
САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ**

О.В. Артамонова, А.Б. Закатов*

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

**Адрес для переписки: Артамонова Ольга Владимировна,
E-mail: ol_artam@rambler.ru*

Устойчивое развитие строительных материалов требует создания цементных композитов с эффектом самовосстановления, обладающих встроенной способностью «заживления» трещин. Эта статья рассматривает методы получения и основные характеристики неавтономного (аутогенного) самовосстановления цементных композитов. К аутогенным «заживляющим» модификаторам цементных систем можно отнести минеральные добавки, волокна, наночастицы, наполнители и отвердители. Технологии их применения доказали свою эффективность для частичного и для полного ремонта трещин. Однако, эти методы самовосстановления, ограничиваются «заживлением» трещин шириной менее 150 мкм. Технология самовосстановления обеспечивает цементным композитам, способность адаптироваться и реагировать на окружающую среду, демонстрируя большой потенциал для облегчения создание широкого спектра устойчивых материалов и конструкций на основе цементного бетона.

Ключевые слова: самовосстанавливающиеся цементные композиты, метод аутогенного самовосстановления, модификаторы цементных систем

**EXPERIMENTAL STUDIES OF SELF-HEALING CEMENTITIOUS
COMPOSITES: PART 1. METHODS OF AUTOGENOUS
(NON-AUTONOMOUS) SELF-HEALING**

O.V. Artamonova, A.B. Zakatov*

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

**Address for correspondence: Artamonova Olga Vladimirovna,
E-mail: ol_artam@rambler.ru*

The sustainable development of building materials calls for the birth of self-healing concrete composites, which has the built-in ability to autonomously repair narrow cracks. This paper reviews the fabrication, characterization, mechanisms and performances of autogenous healing concretes. Autogenous healing materials such as mineral admixtures, fibers, nanoparticles, fillers and curing agents have been proven to be effective to partially or even fully repair small cracks (less than 150 microns). Self-healing technology provides concrete infrastructures with the ability to adapt and respond to the environment, exhibiting a great potential to facilitate the creation of a wide variety of resilient materials and infrastructures.

Keywords: Self-healing concrete composites, method of autogenous self-healing, cement system modifiers

Введение. В последнее время появилось большое количество научных исследований о самовосстанавливающихся цементных композитах [1 – 51]. Стоит отметить, что самозаживление или аутогенное самовосстановление трещин в цементном бетоне впервые исследованы Французской академией наук в 1836 году. Эта способность возникает в результате дальнейшей гидратации негидратированных частиц цемента и карбонизация растворенного гидроксида кальция. В 1974 году Иванов и Поляков [1] наблюдал самовосстановление гидравлического бетона. В 1984 г. Грей [3] обнаружил, что при условии непрерыв-

ного водолечение, степень аутогенного заживления межфазной зоны между цементной матрицей и стальными волокнами была выше, чем упросто цементного раствора или бетона. В 1995 году Jacobsen et al. ввели микрокремнезем без воздухововлекающих добавок в цементный раствор для получения самовосстанавливающегося бетона [1]. В конце 20 века была исследована целесообразность использования полых волокон, несущих заживляющие вещества [4,5], метод электроосаждения [6] и биотехнологии (введение различных бактерий) [7] для реализации свойств самовосстановления бетона.

Способы самовосстановления цементных композитов, предложенные в литературе, могут быть классифицированы на две категории: 1) неавтономного (аутогенного) заживления, при этом используется модифицирование материалов минеральными добавками, волокнами, наночастицами, наполнителями и расширяющимися добавками; 2) автономного заживления, применяют технологий электроосаждения, использование сплавов с памятью формы, макро- и микрокапсул, сосудистых и бактериальных биотехнологий.

Цель данной работы систематически представить классификацию методов и технологий получения цементных композитов неавтономного самовосстановления, рассмотреть их основные характеристики, механизмы восстановления и свойства (в основном эффективность самовосстановления) бетонов на их основе.

Аутогенное (неавтономное) самовосстановления осуществляется естественным путем из вяжущего материала, т.е. при этом протекает дальнейшая гидратация негидратированного цемента в композите (бетоне), а автономное самовосстановление требует внешнего вмешательства для активации процесса [7,8].

Механизмы аутогенного заживления могут быть идентифицированы как: 1) карбонизация гидроксида кальция; 2) «заживление» трещин, вызванное примесями в воде и рыхлым частицами новообразований цементного камня из-за растрескивания; 3) расширением гидратированной цементной матрицы по краям трещины; 4) продолжающейся гидратацией (остаточных) зерна цемента [1].

Эффективность аутогенного самовосстановления может быть повышена за счет включения минеральных добавок, волокон, нанонаполнителей и отверждающих агентов. В отличие от аутогенного, автономное самовосстановление основано на встроенных нетрадиционных технических добавок и обладает потенциалом для «заживления» более крупных трещин. До сих пор были предложены и наиболее изучены следующие автономные методы самовосстановления: технология электроосаждения, встраивание сплавов с памятью формы (СПФ), введение макро- и микрокапсул, сосудистых систем или бактерии в цементные композиты [1]. Более подробно эти методы будут рассмотрены в следующих публикациях.

Применяемые материалы и методики эксперимента

Как уже говорилось, способность бетона к самовосстановлению может быть достигнута и усиливаться за счет включения подходящих добавок или применения специальных технологий самовосстановления. В таблице 1 представлен обзор наиболее применяемых материалов и методов для аутогенного самовосстановления цементных композитов [2, 9 – 27].

Методика приготовления цементной смеси с самовосстанавливающимися добавками обычно аналогична методу расчета смеси для обычного бездобавочного цементного бетона. Однако, включение геоматериалов с характеристиками набухания или других добавок с небольшим размером частиц (например, наночастиц) уменьшают реологические характеристики и удобоукладываемость свежего цементного теста благодаря их адсорбция воды [33], поэтому предварительно экспериментально проводятся исследования по подбору оптимального водотвердого отношения компонентов смеси. Обычно добавляются минеральные добавки в качестве частичной замены цемента, что приводит к незначительному снижению количество цемента, но механические свойства бетона могут как улучшаться, так снижаться [15], поэтому подходящая методика приготовления цементной смеси (соотношение компонентов) с каждым видом са-

мовосстанавливающих добавок определяется с помощью предварительных экспериментальных исследований (табл. 1).

Таблица 1

Методы введения и варианты комплексных добавок для самовосстановления цементных композитов

Методы введения	Самовосстанавливающие добавки	Дополнительные добавки
Включение минеральных добавок	Зола уноса (ЗУ) [2,9 – 12] Зола уноса + Гашеная известь [11] Доменный шлак + Известняковый порошок [12] Доменный шлак [10 – 13] Расширяющий агент, Геоматериалы, Химические добавки (одиночные или гибридные) [14] Добавки на основе кремнезема, химически расширяющиеся, набухающие и кристаллические добавки (одиночные или гибридные) [15] Карбонизированный стальной шлак [16] Активированный оксид магния (MgO) [17]	СП, волокно ПВА, ВЭВРД /СП ВолокноПВА, ВЭВРД Волокно ПВА, СП ВолокноПВА, ВЭВРД СП - - -
Включение волокон	Полиэтиленовое волокно, Металлокордное волокно (одиночное или гибридное) [18] Волокно поливинилового спирта (ПВС) [19] Полипропиленовое волокно (ПП) [20] Стальная фибра [1] Стальные макроволокна [9] Стальные макроволокна + кристал. доб. [9] Углеродное волокно [21]	СП ЗУ, ВЭВРД /СП СП ЗУ, МК, СП - - Волокно ПВА, ЗУ, ВЭВРД
Включение наночастиц	НаночастицыSiO ₂ [22] НаночастицыTiO ₂ [22] Наночастицы ZrO ₂ [22] Углеродные нанотрубки [21]	ЗУ, МК, СП - - Волокно ПВА, ЗУ, ВЭВРД
Включение расширяющихся добавок	Легкий наполнитель (ЛЗ) [1] EclipseFloor добавка, уменьшающая усадку [23] Волокно ПВА, Супер впитывающий полимер (СВП) (гибрид) [24] СВП [25] Полиэтиленгликоль (ПЭГ) [26] СВП [27]	Низкое количество водызатворения - (ВЭВРД) СП, ЗУ МК, СП, Стальное Волокно, Пеногаситель - СП, МК

Примечание: волокно поливинилацетата (ПВА), волокно поливинилового спирта (ПВС), супер впитывающий полимер (СВП), супер пластификатор (СП), микрокремнезем (МК) и высокоэффективная водоредуцирующая добавка (ВЭВРД).

Проведенные на сегодняшний день исследования [1 – 40] показывают, что методика смешивания, скорость и продолжительность смешивания заметно влияют на свойства исходных и затвердевшие самовосстанавливающиеся цементных композитов. В целом высокая скорость смешивания и более длительная продолжительность смешивания снижают текучесть и прочность цементных композитов, но увеличивают поры в матрице [1]. Таким образом, очень важно использовать наиболее подходящую методику смешивания компонентов и методы диспергирования, применяемых добавок. Согласно различным условиям введения самовосстанавливающих добавок, процесс смешивания компонентов можно разделить на сухое, мокрое и комбинированное смешивание, как показано на рис. 1.

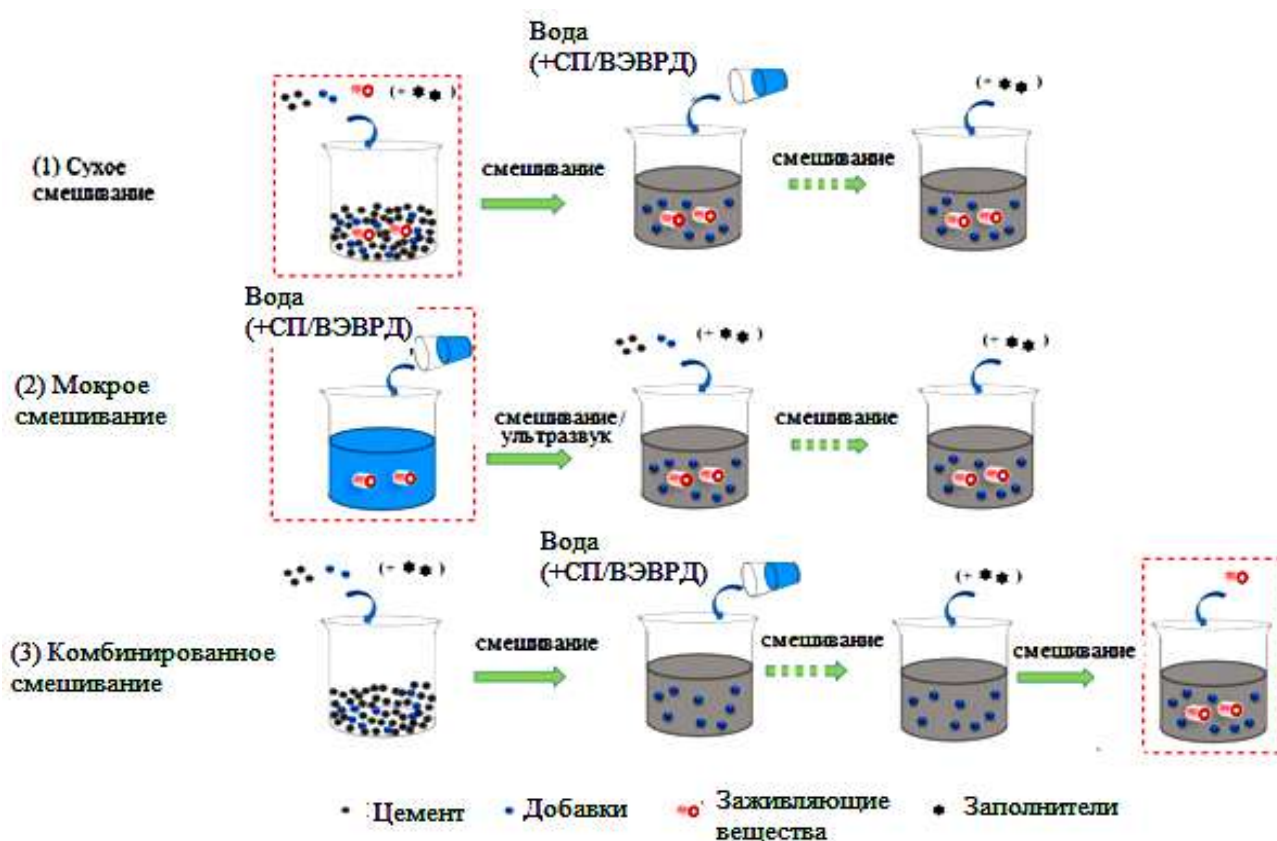


Рис. 1. Три варианта введения самовосстанавливающих добавок в цементную смесь

Для хрупких самовосстанавливающихся добавок следует использовать комбинированный метод смешивания и вводить их в цементные композиты на

заключительном этапе смешивания, чтобы защитить их от повреждения во время смешивания [30]. Кроме того, иногда используются арматурные стальные стержни, металлическую проволоку или волокна, которые вводят во избежание преждевременного разрушения хрупких самовосстанавливающихся материалов при образовании трещин, а также для уменьшения ширины трещины [28, 29, 31, 32].

Для дальнейшего улучшения цементной смеси и её текучести в процессе изготовления помимо механического смешивания, применяются дополнительные физические методы, такие как ультразвуковая обработка и химические методы, такие как добавление суперпластификаторов [22] или высокоэффективной водоредуцирующей добавки (ВЭВРД) [1].

Процесс формования самовосстанавливающихся цементных композитов в основном такой же, как и у обычного цементного бетона. Обычно исходная цементная смесь с добавками заливается в формы в несколько слоев, каждый из которых подвергается механической вибрации для достижения хорошего уплотнения компонентов смеси [12,31].

Условия твердения цементной смеси исследованы в многочисленных работах [11–13,15,16, 19, 20, 32] и оно происходит в две стадии, а именно на начальной стадии и на стадии самовосстановления. На рис. 2 представлена сводная информация о различных методиках твердения с учетом двух стадий. Различные условия твердения на стадии самовосстановления предназначены для моделирования различных воздействий окружающей среды и изучения их влияние на самовосстановление. Вода является важнейшим элементом для эффективного самовосстановления для аутогенных методов самовосстановления цементных композитов, но даже высокая влажность среды твердения, сама по себе недостаточна для обеспечения самовосстановления [11, 31].

Условия твердения могут сильно повлиять на процесс самовосстановления. По сравнению с условиями твердения с непрерывными циклами воздушная среда или замораживания – оттаивания, непрерывное твердение в водной среде оказывает больший эффект на улучшение проницаемости хлорид-ионов,

особенно для предварительно нагруженных образцов. Низкая предварительная нагрузка и более высокая относительная влажность, также способствуют более быстрому самовосстановлению.



Рис. 2. Условия отверждения цементных систем на начальной стадии и стадии самовосстановления

Hung и др. наблюдали более высокие коэффициенты сохранения жесткости деформационно-твердеющих цементных композитов в водном состоянии (>90%), чем в сухом состоянии (<30%) [1]. Sisomphon и др. [1] отметили, что условия отверждения в циклах вода/воздух могут привести к оптимальному механическому восстановлению по сравнению с отверждением водой или воздействием только воздуха. Высокие значения pH, высокие температуры и высокое содержание ионов кальция также способствуют ускорению процесса самовосстановления [15]. Sisomphon с коллегами [1] разработали метод отверждения, который заключался в чередовании водно-воздушных циклов отверждения, что способствовало лучшему самовосстановлению цементной системы при упрочнении цементного композита. Они полагают, что одной из возможных причин хорошего эффекта такого циклического отверждения заключается в том, что испарение избытка воды на этапе сушки приводит к увеличению концентрации ионов в трещинах, что способствует химическим реакциям, выпадения осадки дальнейшее их гидратации при последующем их увлажнении. Еще одной причиной считается проникновение CO_2 в трещины в период высыхания,

что способствует образованию карбонатов кальция. Установлено, что более высокого коэффициента «заживления» трещин, достигают композиты при увеличении циклов влажного твердения (при влажном/сухом способе) или в случае максимально влажного твердения.

Методики оценки эффективности самовосстановления цементных композитов

Восстановление микроструктуры (особенно «заживленных» трещин), долговечности и механических свойств цементного композита обычно достигаются, если трещины заполняются самовосстанавливающимися веществами и продуктами из взаимодействия с окружающей средой. Для характеристики эффективности самовосстановления композитов широко используются различные методы визуализации и определения дефектов, испытания на долговечность и механические свойства (табл. 2). Характеристики трещины (включая количество, длину, глубину, и особенно ширину) являются ключевыми параметрами для оценки эффективности самовосстановления цементного композита. Рентгеновская компьютерная томография (РКТ), это неразрушающий метод, который позволяет наблюдать как внешний, так и внутренние особенности формирования трещин. РКТ широко используется для количественной оценки эффективности «заживления» трещин при самовосстановлении цементного композита [1].

Таблица 2

Обзор методов оценки эффективности самовосстановления

Методы исследование и приборы	Оцениваемые параметры
1	2
Визуализация и определение дефектов	
Камера или оптический микроскоп + анализ изображения [10 – 12, 15, 17, 21, 24]	Характеристика + скорость заживления трещин
Рентгеновская компьютерная томография (ХСТ) [20]	3D-визуализация заживления трещин
Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) [11, 19, 21]	Микроструктура, морфология поверхности заживляющих веществ и новообразований
Просвечивающая электронная микроскопия [1]	Морфология заживляющих веществ и новообразований

Продолжение табл. 2

1	2
Энергодисперсионный спектрометр [28]	Элементный анализ заживляющих новообразований
Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия [9, 19]	Химический состав заживляющих новообразований
Рентгеновская дифракция (XRD) [11, 16]	
Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье [31]	
Термогравиметрический, дифференциальный термический анализ [11, 20, 24]	Степень гидратации
Восстановление механических свойств	
Испытание на сжатие [21, 28]	Восстановление прочности, ударной вязкости, жесткости, энергии разрушения при повторном испытании восстановившегося образца
Испытание на растяжение [19]	
Испытание на трехточечный изгиб [12, 30]	Образованию новых трещин по сравнению с повторным открытием старых трещин
Испытание резонансной частотой [9, 10, 19]	Степень повреждения
Долговременная прочность	
Испытание на ускоренную карбонизацию [1]	Устойчивость к карбонизации
Экспресс-тест на проницаемость хлоридов [10, 11, 28]	Устойчивость к проникновению хлоридов
Испытание на водонепроницаемость [12, 15, 20, 24]	Водонепроницаемость
Испытание на капиллярное водопоглощение / испытание на сорбцию [31, 32]	Водонепроницаемость
Испытание на газонепроницаемость [17, 31]	Газонепроницаемость
Ультразвуковой тест скорости импульса [28]	Степень повреждения
Анализ местоположения акустической эмиссии [30]	Степень повреждения

Трещины в бетоне допускают проникновение воды и агрессивных веществ, вызывающих коррозию стальной арматуры и разрушение бетона. В этом смысле значение самовосстановление или герметизации трещин заключается в усилении водонепроницаемости и газонепроницаемости цементных композитов, что в итоге повышает его долговечность [36,95]. Многие исследования посвящены долговечности цементных композитов, т.е. рассматриваются возможности восстановления механических свойств (в основном статических) после «заживления» трещин.

Самовосстанавливающиеся цементные композиты с минеральными добавками

Введение некоторых минеральных добавок (обычно с их высоким содержанием), таких как летучая зола, доменный шлак, карбонизированный стальной

шлак, расширяющиеся вещества, геоматериалы, химические добавки, способствуют самовосстановлению цементных композитов [2].

Схематическая иллюстрация подхода самовосстановления на основе минеральных добавок показана на рис. 3.



Рис. 3. Схематическая иллюстрация метода самовосстановления путем введения минеральных добавок [158].

Huangetal [13] разработали реактивную транспортную модель для имитации самовосстановления в смеси на основе портландцемента. Согласно термодинамическому моделированию, карбонизация вновь образующихся продуктов реакции сначала приводит к увеличению доли заполнения трещины, а затем к ее уменьшению. Существующие исследования самовосстанавливающегося бетона с минеральными добавками обобщены в табл. 3.

Доминирующими факторами, влияющими на эффективность самовосстановления, являются химический состав и количество вводимых добавок, особенности трещин и условия твердения.

Таблица 3

Обзор исследований самовосстанавливающихся цементных композитов с минеральными добавками

Виды матрицы	Минеральные добавки	Результаты самовосстановления	Продукты самовосстановления
1	2	3	4
Цементная смесь	Летучая зола (15 %, 25 %, 50 %) [1]	1) Более высокое увеличение прочности на сжатие; 2) сильное уменьшение общего количества капиллярных пор; 3) более низкий эффективный коэффициент диффузии хлоридов	Не устанавливались
	Расширяющиеся добавки, геоматериалы, химические добавки (всего 10 %) [14]	Самовосстановление трещин 0,2 мм	Гидрогранат, кальцит, волокнистые фазы из добавок
	Активный оксид магния (MgO) (4 %, 8 %, 12 %) [17]	1) Самовосстановление трещин размером до 500 мкм; 2) уменьшение площади трещин примерно на 74 – 99 %	Кальцит, портландит, гидросиликат кальция (C–S–H), этtringит
	Доменный шлак (66 %) [13]	Искусственный зазор шириной 10 мкм заполнен примерно на 60 %	C–S–H, этtringит, гидрогранат, гидроталцит
	Добавки на основе кремнезема, химические расширяющие агенты (ХРА), набухающие минералы, кристаллические добавки [15]	ХРА обеспечивает наибольшую скорость самовосстановления трещин	CaCO ₃ , небольшое количество C–S–H
Цементное тесто / бетон	Расширяющиеся добавки, самовосстанавливающий агент (всего 7 %) [14]	1) Более низкая водопроницаемость; 2) самовосстановление трещины диаметром 0,27 мм	CaCO ₃
	Доменный шлак (50 %, 70 %, 85 %) / Зола уноса (30 %, 50 %) [12]	Заживление трещин до 200 мкм	CaCO ₃
	Шлак из углеродистой стали [16]	Максимальная ширина / длина самовосстановленной трещины: 20 мкм / 5 мм	CaCO ₃ , SiO ₂ , C–S–H, Ca(OH) ₂ , гранаты Fe

1	2	3	4
Конструкционные цементные композиты	Летучая зола класса F / летучая зола класса С зола [9]	Самовосстановление трещин до 30 / 50 мкм	C-S-H, Кальцит
	Шлак доменный молотый гранулированный [9]	Самовосстановление трещин до 100 мкм	Кальцит
	Добавка на основе сульфоалюмината кальция, кристаллическая добавка на основе SiO ₂ [1]	Сочетание присадок обеспечивает оптимальный результат механического восстановления	CaCO ₃ , C-S-H, этtringит
	Летучая зола / Измельченный гранулированный доменный шлак [10]	1) Восстановление 85 % / 74 % исходной резонансной частоты после приложения 6 повторений предварительной нагрузки; 2) ширина восстановленной трещины ограничена 130 / 190 мкм	Не устанавливались
	Летучая зола класса F (соотношения: 1,2, 1,6, 2) [9]	1) Коэффициенты прочности на разрыв / сохранения жесткости: > 70 % / > 60 %; 2) самовосстановление трещин размером до 110 мкм	CaCO ₃ , C-S-H
	Летучая зола класса С (коэффициент: 1,2) [11]	1) Самовосстановление трещин до 458 мкм; 2) скорость заживления трещин 100%	CaCO ₃ , C-S-H и гидраты силиката алюминия (C-A-S-H)
	Летучая зола (коэффициент: 1,2) + гашеная известь (5%) [11]	1) Самовосстановление трещин до 356 мкм; 2) скорость заживления трещин 91 %	CaCO ₃ , легкие C-S-H и C-A-S-H
Самоуплотняющийся цементный бетон	Шлак доменный молотый гранулированный (коэффициент: 1,2) [11]	1) Самовосстановление трещин до 386 мкм; 2) скорость заживления трещин 68 %	CaCO ₃
	Летучая зола (35%, 55%) [1]	1) Для 90 % предварительного нагружения, потери прочности на сжатие уменьшаются с 27 % до 7 %; 2) меньшее увеличение проницаемости для 90 %	Не устанавливались
Поврежденный цементный композит, армированный волокном	Доменный шлак + известняковый порошок + волокно в соотношении 1.5 : 2 : 3 [1]	1) Восстановление прогиба 65–105 %; 2) самовосстановление трещин размером 10–60 мкм.	CaCO ₃

Например, щелочная летучая зола (класса F) эффективна по сравнению с кислой летучей золой (класса C), поскольку последняя может ускорить разрушение ненагруженного бетона или самовосстанавливающегося бетона в условиях циклического твердения (замораживание – оттаивание) [1]. По сравнению с летучей золой доменный шлак интенсивнее улучшает характеристики самовосстанавливающегося бетона, что, связано с более высоким значением pH его раствора в порах и более высоким содержанием CaO в шлаке, это в свою очередь будет способствовать осаждению кальцита [12].

По сравнению с использованием только летучей золы, смесь измельченного доменного шлака и летучей золы способствует более высокой скорости самовосстановления деформационно-твердеющих цементных композитов [159]. Кроме того, добавление химических расширяющих добавок является более эффективным вариантом, это связано с тем, что химические расширяющие добавки могут быстро увеличивать свой объем для герметизации трещин, в то время как кристаллизация новообразований требует времени для образования «закрепляющих» продуктов реакции. Для многокомпонентных минеральных добавок оптимальным является сочетание набухающих и кристаллических компонентов на основе кремнезема [15]. Низкое соотношение воды и высокое содержание вяжущего материала, по-видимому, более эффективны для увеличения самовосстановления, так как какое-то количество негидратированного гелеобразующего вещества будет сохраняться в цементной системе способной для дальнейшей гидратации [12].

Добавление гашеной извести способствует более быстрому и существенному самовосстановлению цементных композитов с большим объемом золы-уноса [162]. При этом микротрещины меньшей ширины предпочтительнее, поскольку для заполнения трещины и соединения сторон трещины требуется меньше «закрепляющих» веществ или продуктов реакции [13].

Тем не менее, способность к самовосстановлению за счет добавления минеральных добавок ограничена, т.к. трещины шириной, превышающей определенное критическое значение, не могут быть так восстановлены. Например,

Yang и др. [1] предположили, что для инженерных цементных композитов (ИЦК) ширина трещин должна находиться в пределах 50 мкм до 150 мкм, чтобы добиться заметных характеристик самовосстановления. Стоит отметить, что выше рассматривались примеры самовосстанавливающегося бетона с небольшим сроком твердения, однако, ИЦК с высокой объемной долей золы-уноса продолжают постепенное самовосстановление после возраста 270 суток [9]. Более того, образцы сроком твердения 1 год с повреждениями, при заживлении трещин показывают хорошие характеристики самовосстановления после 30 дней отверждения [11]. Estefanía Cuenca и др. [38] установили, что кристаллическая добавка марки Penetron Admix ® способствует закрытию трещин при повторяющихся циклах заживления трещин, продолжающихся в течение одного года. Wu и др. разработали инкапсулированные искусственные агрегаты путем прессования порошка «заживляющегося» вещества и покрытия его полиметилметакрилатом. Этот «заживляющий агент» может связывать ионы из морской воды и образовывать продукты реакции с эффектом расширения для заживления трещин. Для трещин с начальной шириной 350-450 мкм степень смыкания цементного теста «заживляющим» веществом достигала около 45% за первые 12 ч, что в три раза превышало результаты контрольного образца [1].

Самовосстанавливающиеся цементные композиты, модифицированные волокнами

Введение волокон также является эффективным средством создания самовосстанавливающегося цементного бетона (табл. 1). Наиболее часто используемыми волокнами являются ПВА, ПЭ, ПП, стальные и углеродные волокна. В качестве самовосстанавливающих материалов также можно использовать натуральные волокна, стекловолокно и другие синтетические волокна [39]. С одной стороны, ширина трещины может быть ограничена волокнами, таким образом, эффективность самовосстановления повышается, поскольку для заполнения трещин требуется меньше «заживляющего» продукта [10]. С другой стороны, волокна мо-

гут играть важную роль в перекрытии трещин путем прикрепления к ним продуктов кристаллизации, что также способствует самовосстановлению [18].

Согласно исследованиям Yang и др. самовосстановление ИЦК с 4,5% волокон ПВС может иметь место в трещинах шириной до 150 мкм, хотя трещины с шириной менее 50 мкм восстанавливались лучше. Резонансная частота треснувшего ИЦК восстановилась на 76–100% после самовосстановления, а его прочность также показывала высокие значения. Даже для предварительно поврежденных образцов, намеренно подвергнутых растяжению до 3%, способность к растяжению после самовосстановления может быть почти полностью восстановлена [1]. Hung и др. [19] сообщили, что, когда образцы с трещинами были погружены в воду или подвергнуты естественному выветриванию при высокой влажности, они могли восстановить многочисленные трещины и даже продемонстрировать более высокую прочность при повторной нагрузке, чем прочность при предварительной нагрузке. Способность ИЦК к самовосстановлению также можно улучшить за счет добавления углеродного волокна, а восстановление прочности на изгиб, прогиба и удельного электрического сопротивления можно повысить с помощью увеличения содержания углеволокна в определенном диапазоне [21]. Феномен самовосстановления ИЦК возникает в результате дальнейшей гидратации и карбонизации. Кап и др. заметили, что основными продуктами самовосстановления в этом случае являются C–S–H и CaCO₃ [1].

Desmettre и др. обнаружили, что водонепроницаемость фибробетона была значительно выше, чем у армированного бетона нормальной прочности при том же уровне напряжения в арматуре, как при постоянной, так и при циклической нагрузке. С добавлением синтетических волокон, таких как волокна ПВА, ПЭ и ПП, трещины в бетоне размером более 0,1 мм подвергались самовосстановлению [20]. Более того, исследователи обнаружили, что использование гибридных волокон обычно лучше, чем использование волокон одного типа [1].

Широко используемая стальная фибра в бетоне, также продемонстрировала способность стимулировать процессы самовосстановления бетона. Иссле-

дование Kim и др. [1] показывают, что после заживления в воде в течение 14 дней прочность на сжатие сталефиброцементных композитов восстанавливалась до 36%, а восстановление прочности после растрескивания составляло почти 100%. Escoffres и др. [34] сообщили, что при монотонном нагружении высокоэффективный фибробетон (HPFRC) и HPFRC, модифицированный кристаллической добавкой (HPFRC-CA) показал уменьшение максимальной ширины трещины на 39%, но водопроницаемость в 3,1 раза меньше, чем у высокопрочного бетона. При 7-дневной постоянной нагрузке и непрерывном потоке воды трещины HPFRC и HPFRC-CA полностью зажили, тогда, как в высокопрочном бетоне самовосстановление трещин составляло лишь 60% от общего числа. Были идентифицированы продуктами самовосстановления для HPFRC это кальцит и этtringит, а для HPFRC-CA арагонит [34]. Хотя стальная фибра может значительно улучшить свойства самовосстановления и механические характеристики бетона, существуют мнения, что вода или высокое содержание влаги, которые необходимы для процесса самовосстановления, с большой вероятностью могут вызвать коррозию стальной фибры. Поэтому в этом случае необходимо дополнительно осуществлять водонепроницаемую обработку фибры.

Также были исследованы и другие факторы, влияющие на характеристики самовосстановления, включая размеры трещин, тип волокна, количество волокон, время и условия твердения. Установлено [18], что более глубокие и тонкие трещины способны к самовосстановлению. Армированный волокном цементный композит с трещинами менее 0,1 мм обладает хорошим свойством самовосстановления с точки зрения его водонепроницаемости. Скрученные стальные волокна дают меньшую ширину трещин, чем крючковидные стальные волокна, а использование в сочетании с ними мелкого кварцевого песка вызывает небольшое увеличение прочности после растрескивания и уменьшение ширины трещины [1]. Choi и др. [20] обнаружили, что волокно ПВС превосходит волокна ПЭ и ПП, поскольку оно способно восстанавливать водонепроницаемость

цементного раствора и способствовать осаждению самовосстанавливающихся веществ.

Количество волокон в объеме оказывает существенное влияние на самовосстановление, поскольку влияет на количество формирующихся на них продуктов самовосстановления [1]. Исследователи обнаружили, что образцы с большим сроком твердения восстанавливаются лучше, чем образцы с малым сроком твердения, из-за образования большего количества трещин меньшей ширины [18].

С точки зрения условий твердения, более высокая температура благоприятствует самовосстановлению фибробетона, поскольку ускоряет раннюю гидратацию, аналогичную самовосстанавливаемому бетону с минеральными добавками. Исследование Кап и др. показали, что после 10 циклов отверждения вода/воздух резонансная частота ИЦК с волокном ПВС восстановилась более чем на 90%. Считается, что заживление в воде обеспечивает наилучшую способность к самовосстановлению с последующим естественным выветриванием при высокой влажности. Кроме того, восстановление резонансной частоты и прочности при растяжении поврежденного бетона, также увеличивается при повышении влажности [19].

Самовосстанавливающиеся цементные композиты, модифицированные наночастицами и наполнителями

Многочисленные исследования показывают (табл. 1), что наночастицы обладают большим потенциалом для модификации цементных композитов благодаря их особой структуре и уникальным свойствам [40–42]. Подтверждена возможность применения наночастиц для получения самовосстанавливающихся полимерных композитов, таких как эпоксидные нанокомпозиты, нанокомпозитные эластомеры, эпоксидированный натуральный каучук и др. [43–45].

Однако исследования цементных композитов, содержащих наночастицы и наполнители, все еще малочисленны. На сегодня предложены три механизма, объясняющих, как наночастицы улучшают самовосстановление цементного

композита [1]. Во-первых, наночастицы действуют как центры зародышеобразования в поровом растворе продуктов гидратации, способствуя тем самым ускорению гидратации. Модель, объясняющая зародышеобразующий эффект наночастиц, представлена на рис. 4, где на рисунках (а), (б) и (в) отдельно описана гидратация чистого цемента, цементных композитов с инертными наночастицами цементных композитов с активными наночастицами.

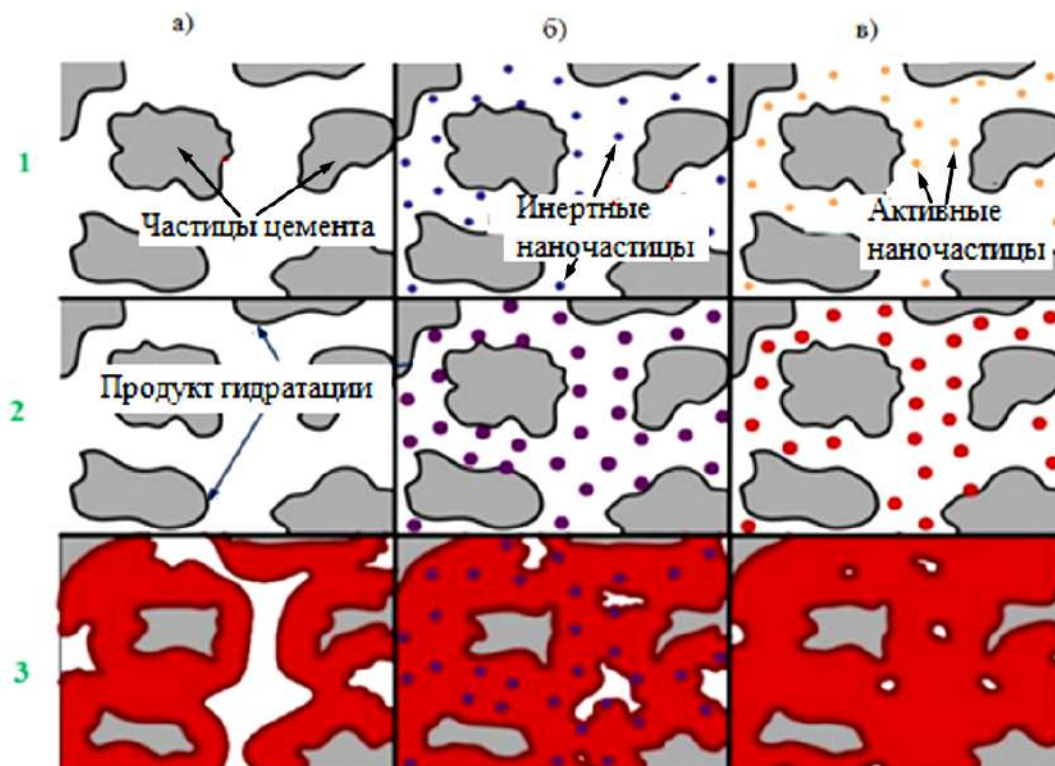


Рис. 4. Схематическое изображение процесса гидратации: а) чистого цемента, б) цементных композитов с инертными наночастицами, в) цементных композитов с активными наночастицами.

На рис. 4(б) и (в) показано, что продукты гидратации могут образовываться не только вокруг частиц цемента, но и вокруг наночастиц из-за их зародышеобразующего эффекта. В результате ускоряется процесс гидратации негидратированных частиц цемента. Во-вторых, введение наночастиц улучшает трехмерную сетчатую структуру цементной матрицы, образует более мелкие трещины и перераспределяет направление распространения трещин. На рис. 4(б) и (в) показано, что цементные композиты с наночастицами имеют бо-

лее плотную матрицу, чем контрольные образцы. В-третьих, активные наночастицы, такие как SiO_2 и SiO_2 , покрытые TiO_2 с пуццолановой реакционной способностью, могут реагировать с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вызывая дополнительную гидратацию силиката кальция, тем самым повышая плотность образцов [22, 46, 47].

Есть некоторые исследования о влиянии наночастиц на механические характеристики и долговечность бетона. В большинстве случаев наночастицы проявляют хороший упрочняющий эффект, что указывает на перспективность их применения в самовосстанавливающемся бетоне [48, 49]. По данным исследования Siadetal. [21] максимальная ширина «заживляемой» трещины в ИЦК, содержащем 0,25% и 0,5% углеродных нанотрубок (УНТ), составляет 50 мкм. Кроме того, увеличение содержания УНТ приводило к ускорению и улучшению восстановления прочности на изгиб и прогиб, большему восстановлению удельного электрического сопротивления, при этом самовосстанавливалось большее количество трещин с небольшой шириной. Wang и др. [22] сообщили, что включение наночастиц SiO_2 , наночастиц TiO_2 или наночастиц ZrO_2 позволило повысить способность к самовосстановлению высокореакционного порошкового бетона (ВРПБ). Наночастицы ослабляли и даже устраняли эффект Kaiser (Кайзера) ВРПБ при вторичных нагрузках, что указывает на частичное самовосстановление внутренних трещин. Коэффициенты самовосстановления прочности на сжатие ($R_{\text{сж}}$) и изгиб ($R_{\text{из}}$) модифицированного ВРПБ наночастицами рассчитаны по уравнениям (1) и (2), результаты представлены на рис. 5.

$$R_{\text{сж}} = C_1/C_2 \quad (1)$$

$$R_{\text{из}} = F_1/F_2 \quad (2)$$

где C_1 – прочность на сжатие ВРПБ 90 дней после самовосстановления, C_2 – прочность на сжатие ВРПБ 90 дней без предварительного нагружения, F_1 – прочность на изгиб ВРПБ 90 дней после самовосстановления, F_2 – прочность 90 дней прочность на изгиб ВРПБ без предварительного нагружения.

Среди этих трех наночастиц SiO_2 является наиболее эффективным с точки зрения самовосстановления ВРПБ. Кроме того, влияние воды также считается ключевым фактором для самовосстанавливающегося бетона с наночастицами. При затвердевании в воде коэффициенты самовосстановления прочности на сжатие и изгиб ВРПБ, содержащего 3% наночастиц SiO_2 , были на 39,4% и 33,7% выше, чем у контрольного образца соответственно [22].

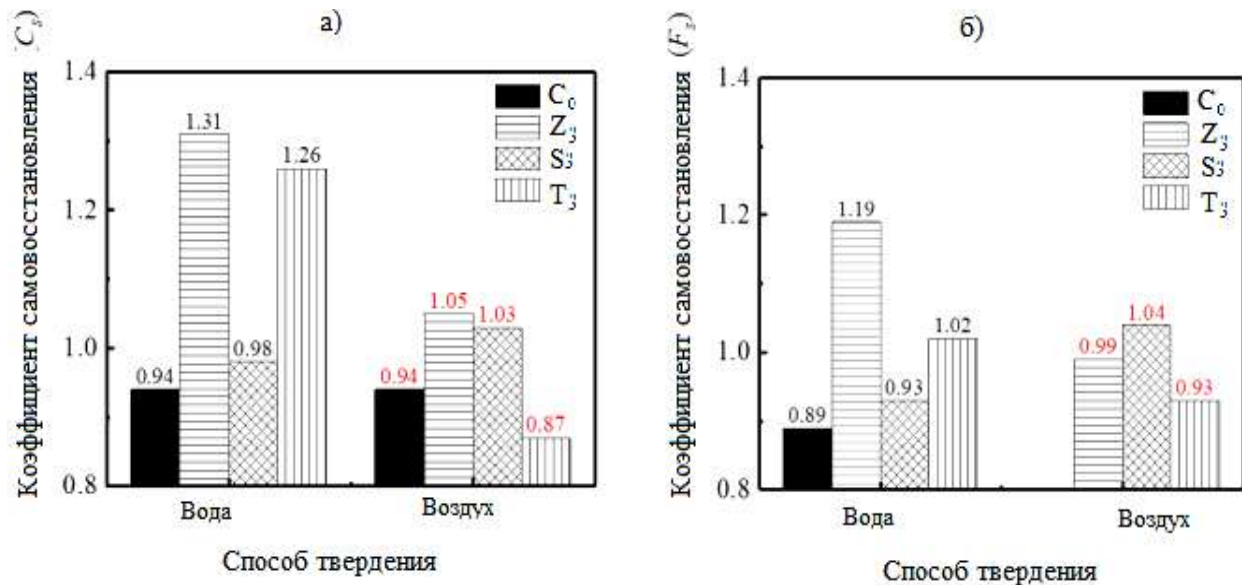


Рис. 5. Коэффициент самовосстановления ВРПБ: а) при сжимающей нагрузке, б) изгибающей нагрузке. (Примечание: C_0 представляет собой ВРПБ без наночастиц, а S_3 , Z_3 и T_3 представляют собой ВРПБ с 3% наночастицами SiO_2 , ZrO_2 и TiO_2 , соответственно) [22].

Самовосстанавливающиеся цементные композиты, содержащие расширяющиеся добавки (отвердители)

Внутреннее твердение, обеспечиваемое расширяющимися добавками (отвердителями), является еще одним методом, помогающим бетону достичь свойств самовосстановления (табл. 1). Расширяющиеся добавки действуют как внутренние резервуары воды, которые поглощают и сохраняют воду, когда воды достаточно, и при возникновении градиента влажности они постепенно выделяют содержащуюся воду в негидратированный цемент, поддерживая непрерывную гидратацию. Следовательно, аутогенная и пластическая усадка из-за

низкого соотношения воды и связующего (В/Т) может быть значительно снижена. Обычные отвердители включают легкий заполнитель (ЛЗ), такие как керамзит и пемза, а также химические добавки, такие как супервпитывающий полимер (СВП) или добавка, уменьшающая усадку (ДУУ). Набухание СВП при попадании воды в трещину может загерметизировать её, предотвратить проникновение жидкости и помочь восстановить общую водонепроницаемость, как показано на рис. 6. Водоемкость ЛЗ обычно составляет 5–25% от массы ЛЗ, в то время как СВП и ДУУ обладают сверхвысокой водопоглощающей способностью и могут поглощать воду, более чем в 1000 раз превышающую их собственный вес.

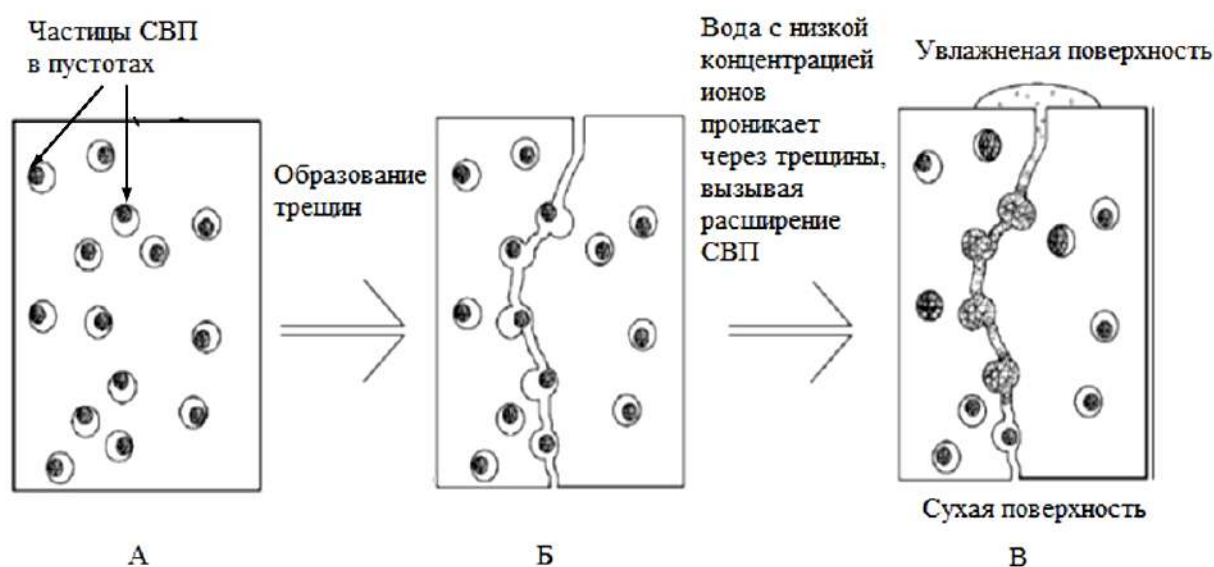


Рис. 6. Схема, показывающая потенциальный механизм самозалечивания трещин с использованием СВП [35].

Согласно модели Powers [1], связующее полностью гидратируется, когда отношение В/Т равно или превышает 0,36, и только частичная гидратация связующего достигается, когда соотношение В/Т ниже 0,36. В соответствии с этой теорией, цементное тесто при твердении с соотношением В/Т 0,30 может достичь степени гидратации только 0,73 из-за отсутствия воды, как показано на рис. 7 (а).

На рис. 7 (б) и (в) показано, что при добавлении в систему дополнительной воды для внутреннего твердения в количестве 3,20% и 7,36% от общего

объема воды, степень гидратации повышается до 0,77 и 0,83, соответственно. Химическая усадка снижается или даже полностью устраняется. Рис. 7 (г) показывает, что максимальная теоретическая степень гидратации увеличивается с увеличением объема воды внутреннего твердения, и остается на уровне 0,83, когда вода внутреннего твердения достигает предельного значения 7,36%, из-за отсутствия порового пространства [1].

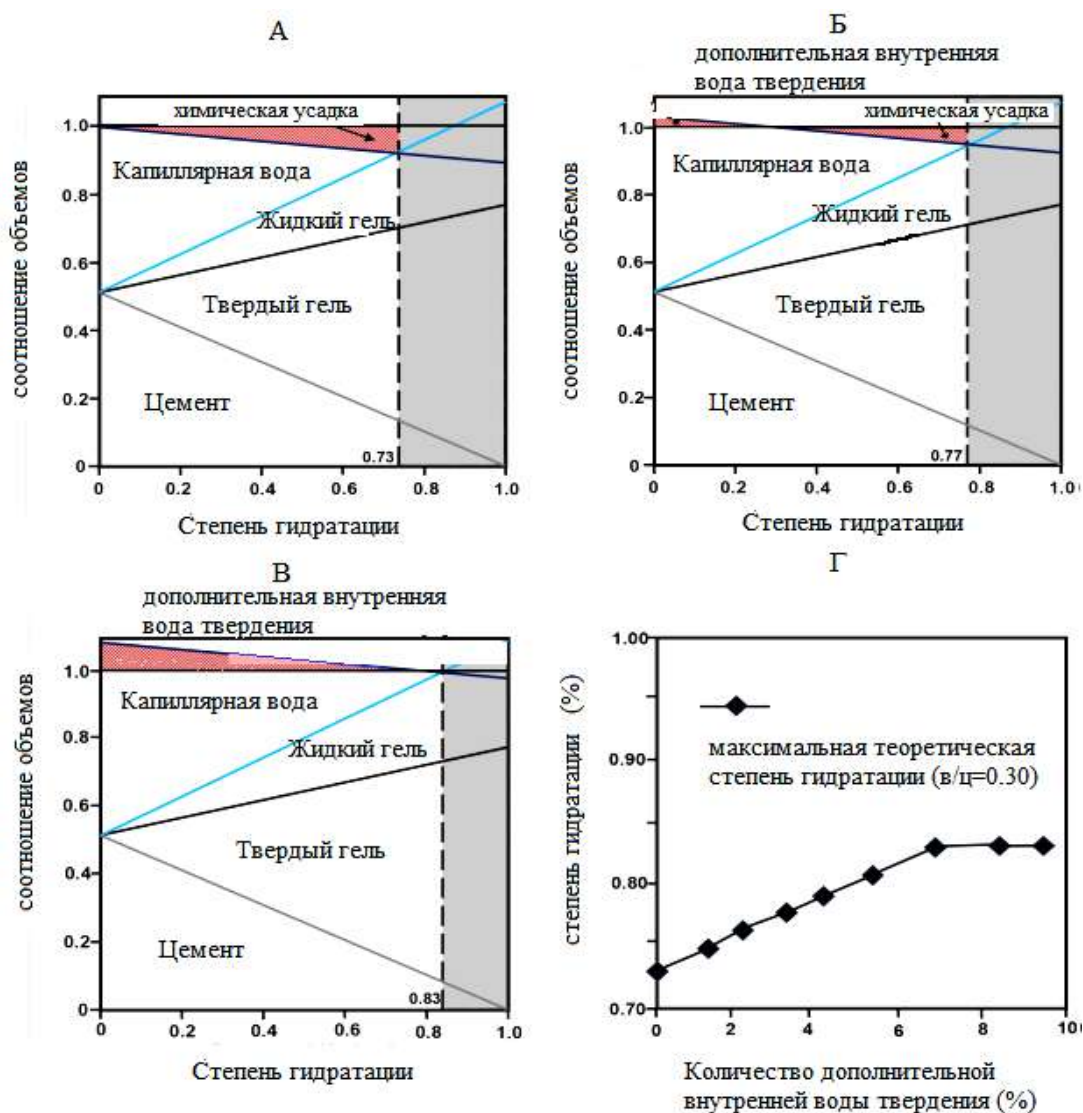


Рис. 7. Схема модели Powers, показывающая распределение фаз ($V/T = 0,30$) для а) цементной смеси, б) 3,20 % и в) 7,36 % дополнительной внутренней воды твердения; г) максимальная теоретическая степень гидратации в зависимости от количества дополнительной внутренней воды твердения [1].

В табл. 5 суммировано влияние расширяющихся добавок на основные характеристики самовосстановления цементных композитов.

Введение расширяющейся добавки (отвердителя), содержащей дополнительную воду, может улучшить обрабатываемость, степень поздней гидратации цемента и стойкость к замораживанию/оттаиванию, а также уменьшить (но не полностью устранить аутогенную усадку), вызванную образованием макропор [1]. Мелкодисперсный ЛЗ с большей удельной поверхностью способствует в большей степени твердению, чем грубодисперсный ЛЗ, поскольку обеспечивает более равномерное распределение дополнительной воды для твердения [1]. Набухший СВН может не только физически блокировать трещины, но также способствовать аутогенному «заживлению» трещин за счет снижения скорости потока.

Таблица 4

Обзор исследований самовосстанавливающегося бетона с расширяющимися добавками (отвердителями)

Тип матрицы	Расширяющиеся добавки	Результаты самовосстановления
Высокоэффективный цементный раствор	Мелкий ЛЗ [1]	1) Более высокая прочность на сжатие; 2) низкая аутогенная деформация
Цементный бетон	ЛЗ (3,8%, 6%, 7,3%, 10%, 11%, 14,3%, 16%, 18,3%, 25,3%, 29,3%, 33%) [1]	1) Снижение, даже полное устранение аутогенной усадки; 2) уменьшение растрескивания при пластической усадке; 3) более высокая степень гидратации; 4) менее подвержен термическому растрескиванию на ранних стадиях
	ДУУ полиэтилен-гликоль (марки ПЭГ400) (0,5%, 1%, 1,5%, 2%) [26,50]	1) Более высокая прочность на сжатие (7,23%), предел прочности на разрыв (11,60%) и модуль разрыва ($\pm 8,57\%$) для М20; 2) почти никаких изменений для М25 и М40
	ПЭГ400 (0,5%, 1%, 1,5%) [1]	Более высокая прочность на сжатие ($\sim 22,28\%$), прочность на разрыв ($\sim 36,79\%$) и долговечность ($\pm 18,64\%$) через 28 дней
Высокоэффективный цементный бетон	СВП [1]	1) Меньшая аутогенная усадка ($\sim 57\%$) через 144 часа; 2) более высокая прочность на сжатие (27,6%), прочность на растяжение (33,2%) и модуль упругости (24,9%).
Цементный бетон сверхвысокой производительности	СВП (0,206%, 0,313%, 0,5%) [25]	1) Уменьшение аутогенной усадки (от >600 до 120 мкм/м) через 30 дней; 2) уменьшение самовысыхания и механических свойств; 3) увеличение гидратации
Цементный ком-	СВП (1%) [51]	1) Высокая степень самовосстановления;

позит, армированный микрофиброй		2) трещины глубиной от 0 до 800–1000 мкм полностью самовосстановились в случае применения циклов «вода/воздух»
---------------------------------	--	--

Lee и др. [35] отметили, что коэффициенты набухания СВП в водопроводной воде с 0,12 мас. % раствора NaCl или искусственных поверхностных грунтовых вод были намного больше, чем в искусственном чистом (бессолевом) растворе. Кроме того, введение первых трех растворов через модельную щель шириной 340 мм существенно её уменьшает, при концентрации СВП ниже 1% (по объему). СВП А (сшитый сополимер акриламида и акрилата натрия) является предпочтительным отверждающим агентом, чем СВП В (полиакрилат сшитый калиевой солью), учитывая более эффективное уменьшение аутогенной усадки [27].

Некоторые экспериментальные результаты показывают, что прочность на сжатие бетона с отвердителями улучшается по сравнению с контрольными образцами, тогда как другие авторы установили тенденции к её снижению [23, 25].

Это связано с тем, что достаточное количество воды для внутреннего дополнительного твердения может приводить к более высокой степени гидратации связующего, но избыток воды может привести к образованию сферических капиллярных пор. Установлено, что присутствие СВП приводило к снижению прочности на сжатие, однако трещины с начальной шириной до 0,4 мм в сернистых цементных композитах, модифицированных СВП, были полностью восстановлены [1]. На сегодня, все еще существуют некоторые проблемы при модифицировании самовосстанавливающегося цементного композита с расширяющимися добавками, которые необходимо исследовать и преодолеть, такие как необходимость дополнительной воды для компенсации набухания СВП, образование кластеров СВП и негативный эффект образования макропор в цементной матрице.

Заключение. Таким образом, растрескивание и деградация цементной матрицы являются неизбежными процессами во время эксплуатации бетонных конструкций, приводящих к огромным ежегодным затратам на техническое об-

служивание. Решить эту проблему может разработка самовосстанавливающихся цементных бетонов с возможностью самостоятельного устранения мелких трещин. В целом процесс самовосстановления цементного композита по механизму действия разделяют на аутогенный и автономный. Аутогенное заживление может быть реализовано путем введения волокон, минеральных добавок, наночастиц, наполнителей и расширяющихся добавок (внутренних отверждающих агентов). Механизмы самовосстановления вяжущих материалов представляют собой сочетание сложных физических, химических и механических процессов. За счет заживления трещин в большинстве случаев в той или иной степени восстанавливаются механические свойства и долговечность бетонных конструкций. Однако большинство методов аутогенного заживления в настоящее время позволяют полностью устранить только трещины шириной не более 150 мкм. В этом обзоре обсуждались некоторые ключевые параметры процесса самовосстановления, такие как совместимость «заживляющих» веществ с цементирующими материалами, эффективность и повторяемость самовосстановления.

References

1. Zhang W., Zheng Q., Ashour A., et al. Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: A review // *Composites Part B*. 2020. V. 189. Pp. 107892.
2. Wu M., Johannesson B., Geiker M. A. review: self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material // *Construction and Building Materials*. 2012. V. 28(1). Pp. 571 – 583.
3. Gray R.J. Autogenous healing of fiber/matrix interfacial bond in fiber-reinforced mortar // *Cement and Concrete Research*. 1984. V. 14(3). Pp. 315– 317.
4. Dry C.M. Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices // *Smart Materials and Structures*. 1994. V. 3(2). Pp. 118–123.

5. Li V.C., Lim Y.M., Chan Y.W. Feasibility study of a passive smart self-healing cementitious composite // *Composites Part B. Engineering*. 1998. V. 29(6). Pp. 819–827.
6. Otsuki O., Hisada M., Ryu J., et al. Rehabilitation of concrete cracks by electrodeposition // *Concrete International*. 1999. V. 21(3). Pp. 58–63.
7. TittelboomKim V., De Belie N. Self-healing in cementitious materials: A review // *Materials*. 2013. V. 6(6). Pp. 2182–2217.
8. Tang W., Kardani O., Cui H. Robust evaluation of self-healing efficiency in cementitious materials: A review // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 81. Pp. 233–247.
9. Hung C.C., Su Y.F. Medium-term self-healing evaluation of Engineered Cementitious Composites with varying amounts of fly ash and exposure durations // *Construction Building Materials*. 2016. V. 118. Pp. 194–203.
10. Sahmaran M., Yildirim G., Noori R., et al. Repeatability and pervasiveness of self-healing in engineered cementitious composites // *ACI Materials Journal*. 2015. V. 112(4). Pp. 513–522.
11. Yıldırım G., Khiavi A., Yesilmen S., et al. Self-healing performance of aged cementitious composites // *Cement and Concrete Composites*. 2018. V. 87. Pp. 172–186.
12. Van Tittelboom K., Gruyaert E., Rahier H., et al. Influence of mix composition on the extent of autogenous crack healing by continued hydration or calcium carbonate formation // *Construction and Building Materials*. 2012. V. 37. Pp. 349–359.
13. Huang H., Ye G., Damidot D. Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials // *Cement and Concrete Research*. 2014. V. 60. Pp. 68–82.
14. Ahn T., Kishi T. Crack self-healing behavior of cementitious composites incorporating various mineral admixtures // *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2010. V. 8(2). Pp. 171–186.

15. Jiang Z., Li W., Yuan Z. Influence of mineral additives and environmental conditions on the self-healing capabilities of cementitious materials // *Cement and Concrete Composites*. 2015. V. 57. Pp. 116–127.
16. Pang B., Zhou Z., Hou P., et al. Autogenous and engineered healing mechanisms of carbonated steel slag aggregate in concrete // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 107. Pp. 191–202.
17. Qureshi TS., Al-Tabbaa A. Self-healing of drying shrinkage cracks in cement-based materials incorporating reactive MgO // *Smart Materials and Structures*. 2016. V. 25(8) Pp. 084004.
18. Kan L.L., Shi H.S. Investigation of self-healing behavior of engineered cementitious composites (ECC) materials // *Construction and Building Materials*. 2012 V. 29. Pp. 348–356.
19. Hung C., Su Y., Hung H. Impact of natural weathering on medium-term self-healing performance of fiber reinforced cementitious composites with intrinsic crack width control capability // *Cement and Concrete Composites*. 2017. V. 80. Pp. 200–209.
20. Choi H., Inoue M., Kwon S., et al. Effective crack control of concrete by self-healing of cementitious composites using synthetic fiber // *Journal of the Materials*. 2016. V. 9(4). P. 248.
21. Siad H., Lachemi M., Sahmaran M., et al. Advanced engineered cementitious composites with combined self-sensing and self-healing functionalities // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 176. Pp. 313–322.
22. Wang J., Ding S., Han B., et al. Self-healing properties of reactive powder concrete with nanofillers // *Smart Materials and Structures*. 2018. V. 27(11). Pp. 115033.
23. Zhutovsky S., Kovler K., Bentur A. Effect of hybrid curing on cracking potential of high-performance concrete // *Cement and Concrete Research*. 2013. V. 54. Pp. 36–42.

24. Snoeck D., Van Tittelboom K., Steuperaert S., et al. Self-healing cementitious materials by the combination of microfibres and superabsorbent polymers // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2014. V. 25(1). Pp. 13–24.
25. Justs J., Wyrzykowski M., Bajare D., et al. Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete // *Cement and Concrete Research*. 2015. V. 76. Pp. 82–90.
26. Tyagi S. An experimental investigation of self curing concrete incorporated with polyethylene glycol as self curing agent. *International Journal of Mechanical Engineering Research Technology*. 2015. V. 2(6). Pp. 129–132.
27. Snoeck D., Pel L., De Belie N. The water kinetics of superabsorbent polymers during cement hydration and internal curing visualized and studied by NMR // *Scientific Reports*. 2017. V. 7(1). Pp. 1–14.
28. Dong B., Fang G., Ding W., et al. Self-healing features in cementitious material with urea–formaldehyde/epoxy microcapsules // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 106. Pp. 608–617.
29. Kanellopoulos A., Giannaros P. The effect of varying volume fraction of microcapsules on fresh, mechanical and self-healing properties of mortars // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 122. Pp. 577–593.
30. Van Tittelboom K., De Belie N., Lehmann F., et al. Acoustic emission analysis for the quantification of autonomous crack healing in concrete // *Construction and Building Materials*. 2012. V. 28(1). Pp. 333–341.
31. Kanellopoulos A., Qureshi T. S., Al-Tabbaa A. Glass encapsulated minerals for selfhealing in cement based composites // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 98. Pp. 780–791.
32. Wang J. Y., De Belie N., Verstraete W. Diatomaceous earth as a protective vehicle for bacteria applied for self-healing concrete // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2012. V. 39. Pp. 567–577.
33. Chuah S., Pan Z., Sanjayan J., et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide // *Construction and Building Materials*. 2014. V. 73. Pp. 113–124.

34. Escoffres P., Desmettre C., Charron J. Effect of a crystalline admixture on the selfhealing capability of high-performance fiber reinforced concretes in service conditions // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 173. Pp. 763–774.
35. Lee H. Potential of superabsorbent polymer for self-sealing cracks in concrete // *Advances in Applied Ceramics*. 2010. V. 109(5). Pp. 296–302.
36. Li V.C., Herbert E. Robust self-healing concrete for sustainable infrastructure // *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2012. V. 10(6). Pp. 207–218.
37. Gwon S., Ahn E., Shin M. Self-healing of modified sulfur composites with calcium sulfoaluminate cement and superabsorbent polymer // *Composites. Part B-Engineering*. 2019. V. 162. Pp. 469–483.
38. Cuenca E., Tejedor A., Ferrara L. A methodology to assess crack-sealing effectiveness of crystalline admixtures under repeated cracking-healing cycles // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 179. Pp. 619–632.
39. Snoeck D., De Belie N. From straw in bricks to modern use of microfibers in cementitious composites for improved autogenous healing a review // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 95. Pp. 774–787.
40. Han B., Sun S., Ding S., et al. Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites // *Composites Applied Science and Manufacturing*. 2015. V. 70. Pp. 69–81.
41. Norhasri M.S., Hamidah M.S., Fadzil A.M. Applications of using nano material in concrete: a review // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 133. Pp. 91–97.
42. Li Z., Ding S., Yu X., et al. Multifunctional cementitious composites modified with nano titanium dioxide: a review // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. V. 111. Pp. 115–137.
43. Guadagno L., Vertuccio L., Naddeo C., et al. Self-healing epoxy nanocomposites via reversible hydrogen bonding // *Composites Part B: Engineering*. 2019. V. 157. Pp. 1–13.
44. Lv C., Wang J., Li Z., et al. Degradable, reprocessible, self-healing PDMS/CNTs nanocomposite elastomers with high stretchability and toughness based

on novel dual-dynamic covalent sacrificial system // *Composites Part B: Engineering*. 2019. V. 177. Pp. 107270.

45. Nie J., Mou W., Ding J., et al. Bio-based epoxidized natural rubber/chitin nanocrystals composites: self-healing and enhanced mechanical properties // *Composites Part B: Engineering*. 2019. V. 172. Pp. 152–160.

46. Han B., Li Z., Zhang L., et al. Reactive powder concrete reinforced with nano SiO₂-coated TiO₂ // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 148. Pp. 104–112.

47. Zhang L., Ma N., Wang Y., et al. Study on the reinforcing mechanisms of nano silica to cement-based materials with theoretical calculation and experimental evidence // *Journal of Composite Materials*. 2016. V. 50(29) Pp. 4135–4146.

48. Mohseni E., Miyandehi B., Yang J., et al. Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 84. Pp. 331–340.

49. Cui X., Han B., Zheng Q., et al. Mechanical properties and reinforcing mechanisms of cementitious composites with different types of multiwalled carbon nanotubes // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. V. 103. Pp. 131–147.

50. Kumar M.V.J., Srikanth M., Rao K.J. Strength characteristics of self-curing concrete // *International Journal of Research in Engineering and Technology*. 2012. V. 1(1). Pp. 51–57.

51. Snoeck D., Dewanckele J., Cnudde V., et al. X-ray computed microtomography to study autogenous healing of cementitious materials promoted by super-absorbent polymers // *Cement and Concrete Composites*. 2016. V. 65. Pp. 83–93.

Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов Воронежского государственного технического университета
Закатов Артем Борисович – аспирант группы Аси-23, строительного факультета Воронежского государственного технического университета

УДК 691. 322

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ:
ЧАСТЬ 2. МЕТОДЫ АВТОНОМНОГО САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ
ПО КАПСУЛЬНОЙ И СОСУДИСТОЙ ТЕХНОЛОГИЯМ**

О.В. Артамонова

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

**Адрес для переписки: Артамонова Ольга Владимировна,
E-mail: ol_artam@rambler.ru*

Данная статья является логическим продолжением серии публикаций по проблеме создания эффективных самовосстанавливающихся цементных композитов. В ней рассматриваются методы получения и основные характеристики автономного самовосстановления цементных композитов по капсульной и сосудистой технологиям. Автономные методы самовосстановления показали лучшую эффективность при «заживлении» трещин, чем большинство аутогенных методов. Самовосстанавливающиеся цементные бетоны с биомиметическими свойствами, полученные с применением макро- и микрокапсулирования, сосудистых сетей является на сегодняшний день наиболее исследуемым предметом в области строительного материаловедения.

Ключевые слова: самовосстанавливающиеся цементные композиты, методы автономного самовосстановления, микро- и макрокапсулирование, сосудистая технологии

**EXPERIMENTAL STUDIES OF SELF-HEALING CEMENTITIOUS
COMPOSITES: PART 2. AUTONOMOUS SELF-HEALING METHODS
USING CAPSULE AND VASCULAR TECHNOLOGIES**

O.V. Artamonova

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

**Address for correspondence: Artamonova Olga Vladimirovna,
E-mail: ol_artam@rambler.ru*

This article is a logical continuation of a series of publications on the problem of creating effective self-healing cement composites. It discusses methods for obtaining and the main characteristics of autonomous self-healing cement composites using capsule and vascular technologies. Autonomous self-healing methods have shown better effectiveness in healing cracks than most autogenous methods. Self-healing cement concretes with biomimetic features obtained using macro- and microcapsules and vascular networks are currently the most researched subject in the field of building materials science.

Keywords: Self-healing concrete composites, methods of autonomous self-healing, micro- and macro- encapsulation, vascular technology

Введение. Цементные композиты являются наиболее широко используемыми строительными материалами, по всему миру и в нашей стране, главным образом из-за его высоких эксплуатационных характеристик и низкой стоимости. Однако с течением времени практически в любом изделии и конструкции на основе цемента возникают трещины. Установлено, что наличие трещин снижает целостность и несущую способность конструкций в сооружениях, тем самым ставит под угрозу их безопасность, эксплуатационную надежность и долговечность. Традиционный ремонт и техническое обслуживание являются важным средством продления срока службы бетонных конструкций. Однако стоимость обслуживания вручную может быть дорогостоящей, кроме того, отремонтировать трещину в здании может быть сложно или даже невозможно, принимая во внимание расположение и размер трещины, что хорошо демонстрирует обслуживание, например, автомагистралей или туннелей.

Именно в таких случаях необходим самовосстанавливающийся цементный бетон, поскольку он может автоматически и своевременно устранять трещины без каких-либо внешних вмешательств [1]. Так как цементный бетон представляет собой открытую композитную систему, множество модифицирующих добавок, таких как волокнистый наполнитель, активные химические наночастицы, полимеры, и т.д. могут быть интегрированы в бетон, многие из которых уже доказали свою эффективность в обеспечении «заживления» или «восстановления» цементного бетона [1 – 38].

Цель данной статьи рассмотреть и проанализировать имеющиеся научные исследования по проблеме автономного самовосстановления цементных композитов по капсульной и сосудистой технологиям.

В табл. 1 приведены основные методы и материалы для автономного самовосстановления цементных композитов по капсульной и сосудистой технологиям. Стоит отметить, что стимуляция самовосстановления цементного композита именно в случае капсульной или сосудистой технологии обычно вызвана появлением самой трещины в материале. В настоящее время интенсивно исследуются различные методики введения микро-, макрокапсул, полых трубчатых систем в цементную матрицу, с учетом их хрупкости и необходимости сохранения их целостности при смешивании и формовании цементной системы, так как разрушение оболочки капсулы или трубки должно происходить в затвердевшем композите в момент образования внутри него трещин под воздействием внешней нагрузки или окружающей среды.

Например, Hilloulin и др. [41] разработали полые трубчатые полимерные капсулы, которые остаются неповрежденными при замешивании цементной смеси, а разрушаются только при появлении трещины. Установлено, что при получении полимерных капсул наблюдается три этапа [40]: во-первых, при температуре выдавливаются три разных полимера с низкой степенью стеклования; во-вторых, предварительно нагретые капсулы смешиваются с другими компонентами, при этом капсулы переходят из хрупкого состояния в эластичное, таким образом, может сформироваться большее количество капсул; в-третьих, при комнатной температуре капсулы становятся хрупкими [41].

Методы и материалы для автономного самовосстановления цементных композитов по капсульной и сосудистой технологиям

Технология	Материалы и условия проведения методики эксперимента	Линейные размеры добавки	Химический состав добавок
1	2	3	4
Микро-капсульная технология	Микрокапсулы кремнезема [7,8]	Ø 4,15 мкм	Метилметакрилат (закрепляющее вещество), Триэтилборан(катализатор), Сульфированные частицы полистирола
		Ø 5 – 180 мкм	Эпоксидное соединение
	Полиуретановые микрокапсулы [9]	Ø 40 – 800 мкм	Раствор Na ₂ SiO ₃
	Полистирол-дивинилбензолные микрокапсулы [10]	Ø 100 – 150 мкм	Эпоксидные смолы
	Микрокапсулы [11]	-	Дициклопентадиен / силикат натрия
	Карбамидоформальдегидная микрокапсула [13–15]	Ø 73–309 мкм Ø 132, 180, 230 мкм	Эпоксидная смола Е 51 (закрепляющий агент), Бутилглицидиловый эфир (разбавитель), МС120D (отвердитель)
	Полимерные микрокапсулы [16]	Ø 75, 150, 300, 500 мкм	Дициклопентадиен
	Микрокапсулы фенол-формальдегидной смолы [17]	Ø 290, 98 – 632 мкм	Раствор Na ₂ SiO ₃
	Микрокапсулы желатина/камеди акации [18]	Ø 300 – 700 мкм	Раствор Na ₂ SiO ₃
Макро-капсульная технология	Глиняные капсулы [19]	Ø 2 – 4 мм	Лактат кальция + Питательные вещества
	Аг-альгинатные капсулы [20]	Ø 2.4, 2.5 мм	Метилметакрилат (масляное ядро) + додецил натрия бензолсульфонат (ПАВ)
Макро-капсульная трубчатая технология	Стеклянные трубки/волокно [21–25]	Øi 2, Øo 2,2 L 41.3/82,6 мм, Øi 3, Øo 3,35 L 18,4/36,7 мм Ø 4, L 200/400 мм Øi 4, Øo 6, L 250мм, Øi 5, Øo 7, L 310мм, Øi 3, L 60/400 мм Øi 3, Øo 3,35, L 50 мм	МЕУСО МР 355 1К Этилцианакрилат Изоцианатный полимер Полиуретан Полимерные прекурсоры

1	2	3	4
Макро-капсульная трубчатая технология	Керамические трубки [21, 24, 26]	\varnothing_i 2,57, \varnothing_o 2,99, L 50 мм \varnothing_i 3,34, \varnothing_o 3,86, L 15 мм \varnothing_i 3, L 100 мм \varnothing_i 3, L 60 мм	MEYCO MP 355 1K - Полиуретан
	Трубки из боросиликатного стекла [27]	\varnothing_i 3, \varnothing_o 3,35, L 50 мм	Полиуретан
	Полимерные трубы [28]	\varnothing_i 3, \varnothing_o 5, L 50/100 мм	Эпоксидная смола
	Трубки из натриевого стекла [29]	\varnothing_i 6,15, L 50 мм	Минералы
	Тонкостенные концентрические стеклянные трубки [30]	\varnothing_i 6,15, \varnothing_o 11,4, L 50 мм	Расширяющиеся порошкообразные минералы (MgO, CaO, бентонит)
	Легкий наполнитель [31]	\varnothing 4–8 мм	Раствор Na ₂ SiO ₃
	Полиметилметакрилатная трубка [32]	\varnothing_i 5, \varnothing_o 7, L 75 мм	MEYCO MP 355 1K
	Крахмальная трубка [32]	\varnothing_i 2,5, \varnothing_o 8, L 33 мм	
	Цемент фосфатный [32]	\varnothing_i 5, \varnothing_o 7, L 50 мм	
	Глиноземная керамика [32]	\varnothing_i 2, \varnothing_o 3, L 50 мм	
Сосудистые технологии	Стекловолокно [5]	-	Метилметакрилат
	Капилляры стеклянные [33]	\varnothing_i 3, \varnothing_o 4 мм	Цианоакрилат
	Стеклянные трубки [34]	\varnothing_i 4, \varnothing_o 5 мм	Насыщенный раствор Ca(OH) ₂
	Ядро из пористого бетона [35]	\varnothing 35 мм	Эпоксидное покрытие (впрыскивание в ядро)
	Термоусадочная трубка [36]	\varnothing 3,2 мм	Цианоакрилат, Силикат натрия
	Полиуретановая трубка [36]	\varnothing 4 мм	-
	Полипропиленовые трубы [37]	\varnothing 4 мм	Силикат натрия
Неорганический фосфатный цемент [38]	\varnothing_i 3, \varnothing_o 10 мм	Инъекционная смола на основе полиуретана	

Примечание: \varnothing_i – внутренний диаметр, \varnothing_o – внешний диаметр, L – длину, соответственно капсулы или трубки.

Van Tittelboom и др. [24] предложили и оценили два разных метода обеспечения формирования хрупких герметизирующих материалов во время получения и введения в цементную смесь. В первом методе стеклянные и керамические капсулы, содержащие «заживляющее вещество», были защищены пу-

тем их дополнительной защитной пленки, а затем на них наносили небольшой слой цементного раствора. Во втором случае, защита заключалась в том, чтобы капсулы помещали в пласт из цементного теста. Экспериментальные результаты показывают, что первый подход оказался более эффективен [24]. Точно так же Thao и др. проверил и доказал, что двухслойный и многослойный метод (полоса строительного раствора, стальная сетка и спиралевидная проволока [23], а также материалы с большой площадью поверхности и волокнистыми наполнителями) защиты более эффективен для защиты стеклянных трубок в цементной матрице по сравнению с монослоем.

В дополнение к самовосстановлению, многие исследования по капсульной технологии посвящены вопросам долговечности цементных композитов [6, 12, 31, 42], т. е. рассматриваются возможности восстановления механических свойств (в основном статических) после заживления трещин. Некоторые исследования показывают, что степень восстановления может достигать 100 % с точки зрения водонепроницаемости и прочностных характеристик на сжатие при использовании органических микрокапсул с оболочкой из мочевины, формальдегида и инкапсулирующего заживляющего агента – эпоксидной смолы [13, 42].

Самовосстановление цементных композитов по макро- и микрокапсульной технологии

Одним из наиболее исследуемых методов самовосстановления является добавление в цементные композиты капсул (содержащих «заживляющий» агент) и, в некоторых случаях дополнительно, каталитических химических добавок активаторов (триггеров). Капсулы в зависимости от их размера можно разделить на микро- и макрокапсулы. Процесс автономного заживления иллюстрируется на рис. 1. Прежде всего, трещина на своем пути развития разрывает оболочку внедренных капсул, в результате чего «заживляющее» вещество вытекает в трещину под действием капиллярной силы или силы тяжести. Затем между «заживляющим» агентом и цементной матрицей происходят химические взаимодействия, которые связывают края трещины вместе и изменяют ее форму.

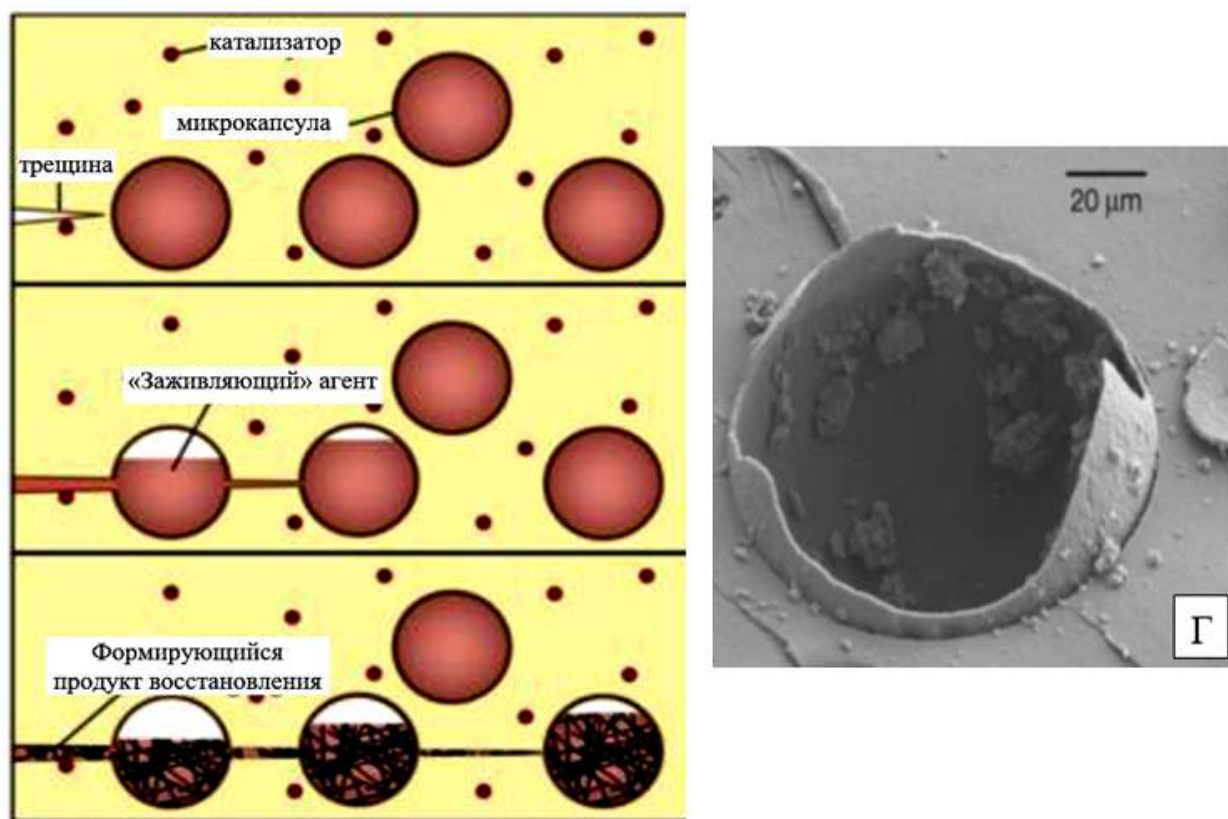


Рис. 1. Схема восстановления трещины по капсульной технологии: а – в матрице образуются трещины; б) капсулы разрываются, высвобождая «заживляющий» агент в трещину; в) «заживляющий» агент контактирует с катализатором, запуская химическую реакцию, образования продукта восстановления, который склеивает поверхности трещины; г) СЭМ-изображение показывает разорванную микрокапсулу [43]

Исследования самовосстанавливающегося бетона на основе капсульной технологии бурно развиваются с тех пор, как White и др. [43] изучили самовосстановление полимерных композитов в 2001 году. В последние годы предметом проводимых исследований являются формирование оболочек капсул, подбор «заживляющего» агента, который содержится внутри капсул и эффективность процесса самовосстановления. В идеале капсулы должны обладать подходящим размером, толщиной оболочки, «заживляющим» агентом, способностью сохранять свои свойства при смешивании компонентов цементной смеси, обладать хорошей межфазной адгезией и совместимостью с цементной матрицей, химической и механической стабильностью, а также развитой чувствительностью к появлению трещин. Для достижения удовлетворительных характеристик процесса самовосстановления необходимо максимально увеличить вероятность

попадания капсул в трещины при их образовании. Zemskov и др. в работе [19] предложили две двумерные аналитические модели для расчета вероятности попадания капсулированных частиц в трещины. Представленные функции позволяют оценить комбинацию длин трещин, размера капсулы и среднего расстояния между капсулами для анализа эффективности процесса самовосстановления в композите. Lv и Chen [1] также предложили вероятностную модель, основанную на эффективном уровне заживления, для определения теоретической дозировки капсул, необходимых для введения в цементную матрицу. Они отметили, что вероятность попадания капсул в трещину увеличивается по мере роста трещины, но уменьшается по мере увеличения размера капсулы. Кроме того, форма капсулы также влияет на вероятность ее попадания в трещину.

Микрокапсулы

Zhu и др. [28] исследовали несколько методов микрокапсулирования, включая полимеризацию *in situ*, межфазную полимеризацию, полимеризацию в мини-эмульсии, испарение растворителя/экстракцию растворителем, золь-гель метод и др. В ряде работ сообщалось также о других методах получения микрокапсул, таких как процесс межфазной самосборки [7], экструзионная сферонизация или экструзия полый трубки и сложная коацервация [1]. Средний диаметр и распределение микрокапсул по размерам можно контролировать путем регулирования скорости перемешивания во время синтеза [16]. Также к основным параметрам процесса получения микрокапсул можно отнести скорость перемешивания, значение pH среды, соотношение ядро-стенка и температура реакции [11, 42]. Например, скорость перемешивания и значение pH среды являются наиболее важными факторами, влияющими на распределение размеров микрокапсул состава «меламин – мочевины – формальдегид». Установлено, что для микрокапсул «меламин – мочевины – формальдегид» увеличение размера оболочки и температуры реакции, снижение pH среды получения может улучшать их механические свойства. В частности, Li et al. предложили оптимальный метод синтеза микрокапсул «мочевина – формальдегид» с соотношением яд-

ро/стенка 1:1 [42], со следующими параметрами: температура 60°C, скоростью перемешивания 300 – 400 об/мин и значением рН = 2 – 3. В табл. 1 представлены исследованные материалы оболочек и внутренние «заживляющие» агенты (вещества) микрокапсул.

Механизмы самовосстановления цементных композитов по технологии микрокапсулирования в основном определяются химическим составом «заживляющих» агентов. Например, механизм самовосстановления под действием мономера метилметакрилата заключается в его реакции полимеризации, запускаемой дополнительно введенным катализатором, в результате которой связывается поверхность трещины [7]. В случае дициклопентадиена восстановление трещины происходит посредством реакции полимеризации с раскрытием кольца в метаположении [11]. При высвобождении эпоксидной смолы из микрокапсул, она вступает в реакцию с разбавителем и отвердителем (предварительно смешанными с цементной матрицей) с образованием «заживляющих» продуктов реакции, которые затем заполняют трещины [14]. При использовании в качестве «заживляющего» агента силиката натрия, происходит следующее: он вступает в реакцию с гидроксидом кальция в цементе и образует гели гидросиликатов кальция (C–S–H) для восстановления трещин [9]. Осаждение портландита и дальнейшая гидратация негидратированного цемента являются основными механизмами самовосстановления, индуцированные раствором Ca(OH)₂ [108]. «Заживляющий» агент марки MEUSO MP355 1K представляет собой двухкомпонентный полиуретановый сополимер, обладающий способностью восстанавливать трещины за счет реакции расширяющегося пенообразования, происходящей во влажной среде [32].

Эффективность самовосстановления цементных композитов с использованием микрокапсулирования широко исследована и во многом зависит от содержащегося в микрокапсуле «заживляющего» агента. Yang и др. [81] разработали микрокапсулы с масляным ядром («заживляющим» агентом и катализатором) и оболочкой из силикагеля. Для приготовления самовосстанавливающегося цементного раствора они использовали эти микрокапсулы со средним диа-

метром 4,15 мкм. При этом эффект самовосстановления, в частности, газопроницаемость раствора, армированного углеродным микроволокном, снизилась на 66,8% через 30 дней за счет добавления небольшой дозировки микрокапсул, а также повышена трещиностойкость и ударная вязкость при усталостной нагрузке. Восстановление прочности на изгиб достигало 20 – 26 % при использовании полиуретановых микрокапсул, содержащих силикат натрия, введенных в цементный бетон с объемной концентрацией равной 2% [9]. Согласно экспериментальному исследованию Gilford et al. [85], низкая дозировка (0,25%) микрокапсулы дициклопентадиена при pH среды равной 3,1 приводила к увеличению модуля упругости бетона после растрескивания на 30%, тогда как при добавлении 5% микрокапсул силиката натрия при том же уровне pH среды увеличивает модуль упругости только на 11%. Lv и др. [16] разработали полимерную микрокапсулу с фенолформальдегидной смолой в качестве оболочки и дициклопентадиеном в качестве «заживляющего» агента. Трехмерные изображения, полученные с помощью рентгеновской компьютерной томографии (РКТ) на рис. 2, показывают, что микрокапсулы хорошо диспергированы и чувствительны к возникновению трещин.

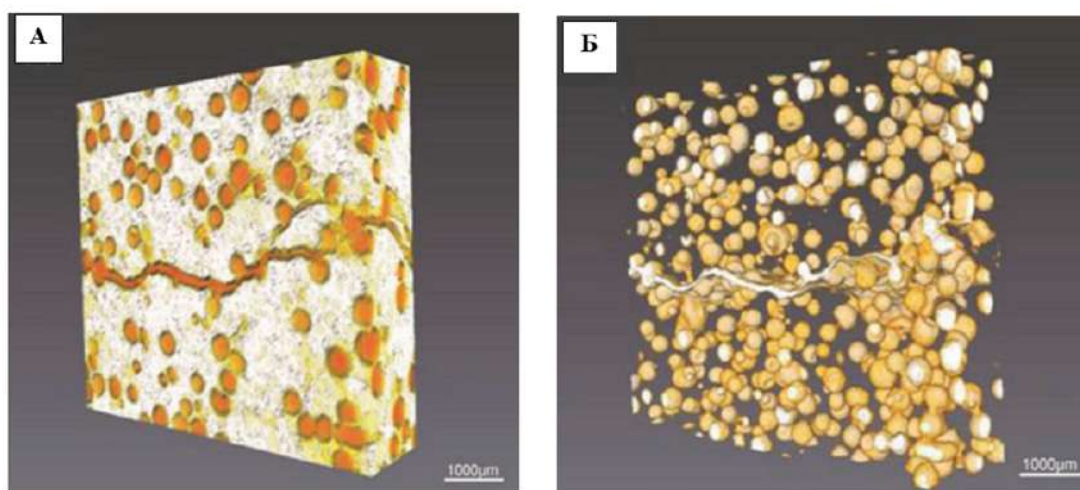


Рис. 2. 3D-реконструированные томографические изображения сегментированных образцов: а) выделенного участка разрушенного цементного камня; б) 3D-рендеринг-дисперсии, т.е. визуализация пространственного расположения микрокапсул [16].

Perez и др. [8] синтезировали микрокапсулы из микро- и наночастиц SiO_2 функционализированных аминогруппой, которые наполнены внутри эпоксид-

содержащим компонентом, и затем использовали их для создания цементных паст с инновационной системой самовосстановления. Кремнеземная оболочка микрокапсулы может взаимодействовать с портландитом в цементной матрице, улучшая адгезионную прочность с цементной матрицей, что способствует хорошей совместимости микрокапсул кремнезема с матрицей. Также возможна пуццолановая реакция между наночастицами SiO_2 , функциональной аминогруппой и портландитом, при этом происходит модифицирование цементной матрицы аминогруппой. Как только эпоксидное соединение встречает функциональные аминогруппы, которые связаны с силикатными цепочками матрицы, они вступают с ними в химическую реакцию, и трещины заполняются затвердевшей эпоксидной смолой. Экспериментально была подтверждена стабильность данных микрокапсул в процессе приготовления и гидратации цементной смеси, а также установлено, что их использование позволяет восстановить трещины шириной до 150 мкм [8].

Исследования Dong и др. [14,15] указывают, что эффективность самовосстановления улучшалась с увеличением содержания микрокапсул (2%, 4%, 6%, 8%) и размера трещины (132 мкм, 180 мкм, 230 мкм). Трещины восстанавливались на 20,71–45,59%, а прочность на сжатие и непроницаемость цементной системы восстановились примерно до 13% и 19,8%, соответственно [14]. Kanellopoulos and Giannaros [17] заметили, что по мере увеличения объемной доли микрокапсул с 4% до 32% (т.е. 0,79–6% по массе) скорость восстановления трещин в цементной матрице постепенно увеличивалась. Заживление устья трещины достигало почти 100% при включении микрокапсул с объемной долей 32%, а продуктами восстановления были в основном этtringит и гидросиликаты кальция C–S–H. Кроме того, больший размер трещины приводит к снижению скорости восстановления устья трещины. Согласно тесту ускоренного проникновения хлоридов, проведенному Dong et al. [15], эффективность самовосстановления положительно коррелирует с прочностью предварительного нагружения бетона. Это связано с тем, что при более высокой нагрузке образуется больше микротрещин, что в конечном итоге приводит к тому, что большее

количество микрокапсул заполняет трещины. Wang и др. [13] пришли к другому выводу, что средняя скорость восстановления прочности цементных композитов была почти пропорциональна количеству органических микрокапсул, а предварительная нагрузка и В/Ц отношение не имели существенного влияния.

Li et al. [10] изучали влияние количества микрокапсул (1%, 2%), содержащих эпоксидную смолу, условий твердения (в воде или воздухе) и уровня предварительного повреждения (30%, 60%, 100%) на эффективность самовосстановления цементного камня. Образцы с 1% микрокапсул и подвергнутые 30% предварительному повреждению имели лучшие показатели восстановления прочности при твердении на воздухе, тогда как образцы, твердевшие в воде, показали наилучшее восстановление прочности, при использовании 2% микрокапсул и с 60% предварительными повреждениями [10]. Было установлено, что более длительное время заживления способствует более высокой степени самовосстановления. Кроме того, повышение температуры способствует и твердению цементной матрицы, и ускорению реакции между заживляющим агентом, например, эпоксидная смола Е 51, что также способствует увеличению эффекта самовосстановления [15].

Идеальные микрокапсулы должны не только обеспечивать высокую эффективность самовосстановления, но также не оказывать негативного влияния на другие свойства цементного композита, такие как механические свойства и долговечность. Поэтому проводятся различные исследования влияния микрокапсул на исходные характеристики цементной матрицы.

Dong и др. [14, 15] обнаружили, что микрокапсулы с оболочкой из карбамидоформальдегида, содержащие эпоксидную смолу могут выдерживать смешивание и проявлять хорошую совместимость с цементирующими материалами благодаря хорошей морфологии поверхности оболочки, подходящему размеру и высокой термической стабильности. Применение таких микрокапсул резко уменьшает долю крупных пор (размером более 200 нм), капиллярную пористость, непрерывный диаметр и связность пор [89]. Исследование Pelletier и др. [9] показали, что добавление полиуретановых микрокапсул, содержащих

силикат натрия, не влияет на прочность бетона на сжатие, в то время как достигается улучшение ударной вязкости и ослабление коррозии. Согласно экспериментам Dong et al., сильное ингибирование коррозии стальных стержней, вызванной разными хлоридами, также можно реализовать с помощью применения микрокапсул из полистироловой смолы и монофторфосфата натрия [1].

Kanelloroulos и др. [17] сообщили, что добавление полимерных микрокапсул, содержащих силикат натрия, не повлияло на гидратацию и время схватывания, но улучшило вязкость. Также обнаружили, что прочность на сжатие последовательно снижается (~ 27 %) с увеличением концентрации микрокапсул, но увеличение потенциала самовосстановления компенсируется снижением прочности на сжатие и модуля упругости. О снижении прочности на сжатие также сообщили Perez et al. [8], которые считали, что это связано с наличием незначительного содержания макропор и низкой прочностью капсул. Dong и др. [15] наблюдали снижение прочности на сжатие на 5 – 25 % при увеличении содержания микрокапсул с 2 до 8 %. При включении 1 – 5 % микрокапсул, содержащих бактериальные споры, прочность на сжатие снизилась на 15 – 34 % [12].

Важным фактором при достижении эффективности самовосстановления на основе капсульной технологии является обеспечение жизнеспособности капсул во время смешивания с компонентами цементной смеси, быстрого высвобождения «заживляющего» агента и активировании механизма заживления. Kanelloroulos и др. [18] получили микрокапсулы с оболочкой из желатина и камеди акации, которые могут менять свое механическое поведение в гидратированных и обезвоженных условиях: от мягкого (каучукообразного) до жесткого (стекловидного) состояния. Такой переход свойств помогает микрокапсулам пережить процесс влажного смешивания с цементом и успешно разрушаться, с высвобождением инкапсулированного раствора силиката натрия, когда в сухом композите образуются трещины. Микрокапсулы также стабильны при высоких температурах до 190 °С или в сильных щелочных растворах, имитирующих pH среды цементного композита. Dong и др. [1] исследовали поведение микрокапсул при высвобождении в моделируемом пористом растворе цементного ком-

позита. Результаты экспериментов показывают, что высвобождение ингибитора коррозии, покрытого полистироловой смолой, увеличивается со временем и снижается с уменьшением значения рН среды, и оно эффективно контролируется толщиной стенок микрокапсул.

Таким образом, такие микрокапсулы хорошо подходят для эффективного контроля их высвобождения в щелочной цементной среде. По мере увеличения среднего размера микрокапсул и уменьшения толщины оболочки механическая прочность, необходимая для сохранности микрокапсул, соответственно увеличивается. Синтетические микрокапсулы меньшего размера, как правило, более восприимчивы к механическому повреждению, вызванному трещинами. Установлено, что на эффективность самовосстановления цементного композита по технологии микрокапсулирования влияют следующие факторы: размер микрокапсул [1], химический состав микрокапсул [14, 15], ширина трещины, подвергаемая самовосстановлению [15], уровень предварительной нагрузки [10], возраст и температура процесса восстановления [15].

Макрокапсулы

Наиболее часто используемыми макрокапсульными контейнерами являются сферические макрокапсулы, полые трубки (стеклянные, керамические, полимерные и т.д.) и пористые носители, такие как LWA. Диаметр макрокапсул обычно составляет несколько миллиметров. В качестве «заживляющих» агентов используются расширяющиеся порошкообразные вещества, такие как CaO, MgO и бентонит, негидратированные минералы, которые выделяются из капсул, и участвуют в реакции повторной гидратации на поверхности трещины для достижения эффекта самовосстановления. Продукты гидратации, такие как Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, C–S–H и алюмосиликатные гидраты, восстанавливают трещину, при этом карбонизация реакционноспособных продуктов гидратации приведет также к дальнейшему ремонту трещин [30]. Ключевой вопрос, заключается в активировании макрокапсул для достижения эффекта самовосстановления цементного композита. Обычно самовосстанавливающий агент высво-

бождается из капсул с помощью механического воздействия, например, при образовании трещин. Xiong и др. [20] разработали новую систему самовосстановления на основе макрокапсул, которая использует в качестве запуска процесса (триггера) наличие хлорид ионов. Эти капсулы изготовлены с использованием метода твердотельной технологии из гидрогеля альгината серебра, оболочка которых распадается под воздействием хлорид ионов, высвобождая, таким образом, активированные вещества ядра капсулы, как показано на рис. 3.

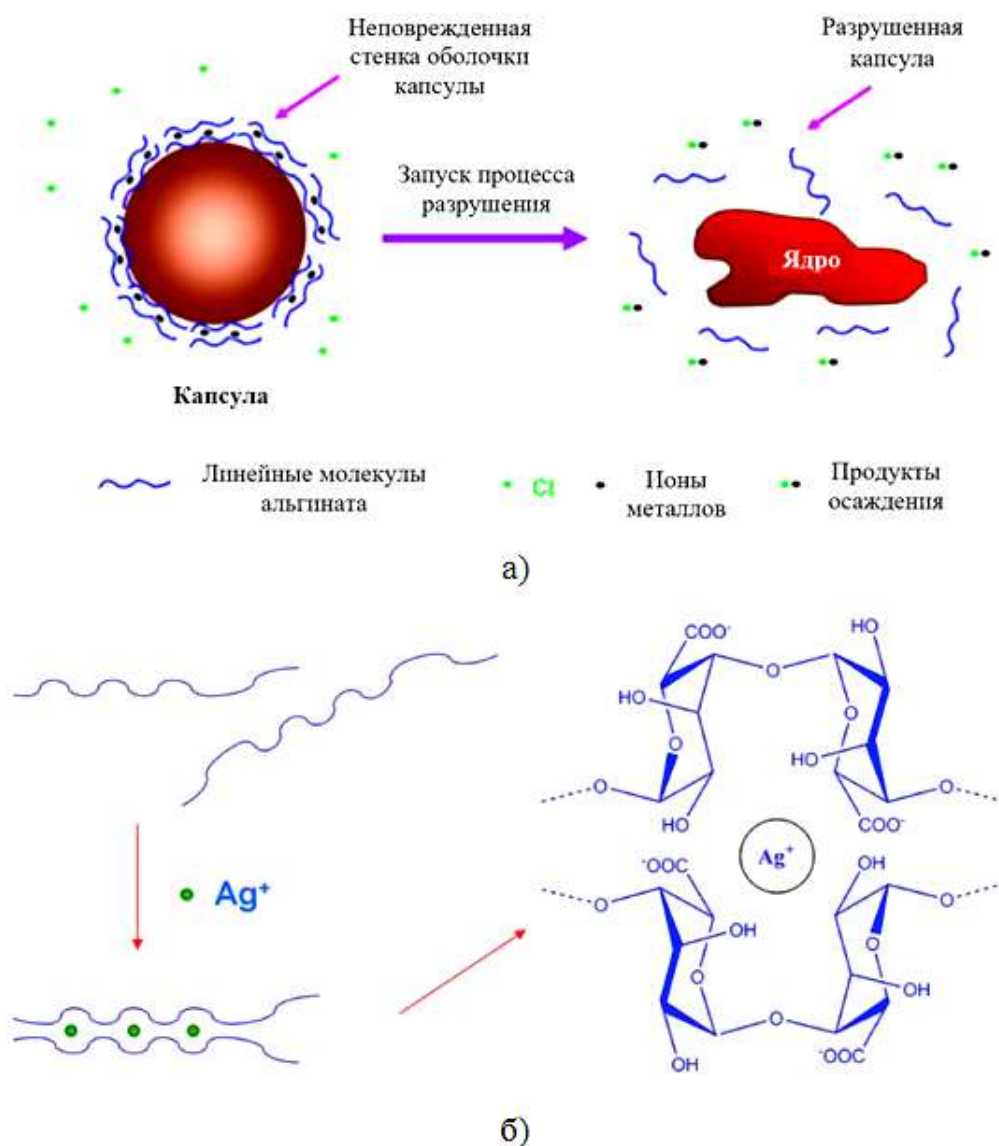


Рис. 3. Схема использования макрокапсул, активируемых хлорид ионами (а); схема структуры альгината, хелатированного Ag⁺(б) [20]

Этот процесс происходит даже при очень низкой концентрации хлорид ионов (0,1 мас. %). Считается, что эта капсульная система самовосстановления имеет

высокий потенциал для самовосстановления или ингибирования коррозии цементных композитов, особенно в морской среде.

Van Tittelboom и др. [21] поместили в цементный раствор две пары трубчатых капсул, отдельно содержащих заживляющий агент, а также комбинацию катализатора и воды, и проверили восстановление прочности и жесткости образцов при многократных циклах нагружения. Более 50 % первоначального восстановления прочности и жесткости было достигнуто во время первого цикла нагружения. Однако во время второй перезагрузки восстановление упало максимум до 23 % и 34 %, соответственно. При этом водопроницаемость снизилась в 102 – 104 раза. Изображение рентгеновской компьютерной томографии высокого разрешения (РКТВР) на рис. 4 показывает, что трещины заполнены «заживляющими» веществами.

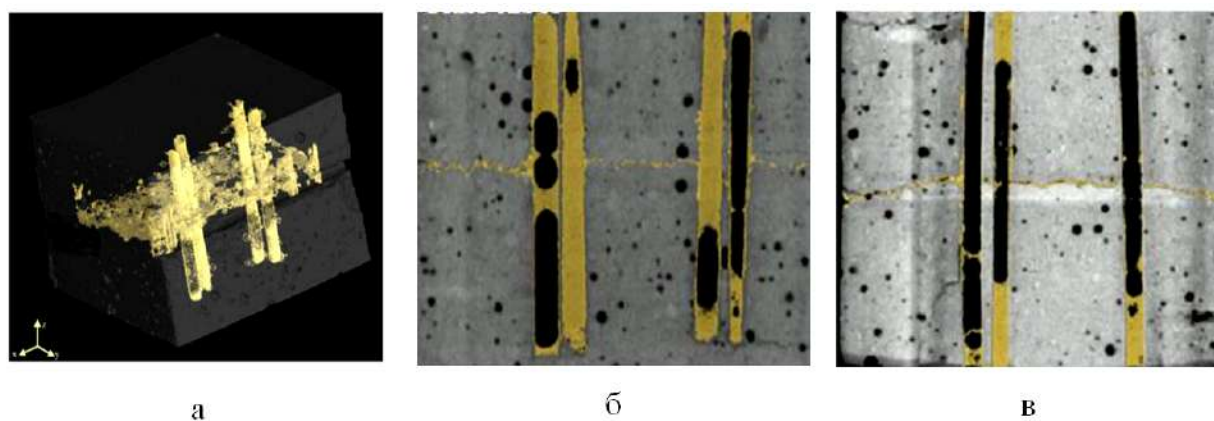


Рис. 4. Изображения самовосстанавливающегося бетона, полученные методом РКТВР: а) 3D-визуализация области образца цементного композита, в которой располагаются трубки и трещина; изображение сечения образца в направлении Y; б) со стеклянными трубками; в) с керамическими трубками [21]

Согласно исследованиям водопроницаемости и РКТВР – сканированию, керамические трубки, лучше работают в качестве герметизирующего материала, чем стеклянные. Thao в работе [23] показал, что армированная балка со стеклянными трубками, содержащими изоцианатный преполимер, достигла 88 % и 85 % восстановления прочности на сжатие в первом и втором циклах заживления, соответственно. Для колонн и плит прочность на сжатие восста-

навливается до 70 % и 99 %, соответственно. Отметим, что изоцианатный преполимер это промежуточный продукт полимеризации, образованный связыванием двух или более мономерных звеньев, часто в результате смешивания полиола с избыточным количеством полиизоцианата. Преполимеры используют в качестве сшивателя или отвердителя для получения большого количества полимеров.

Van Tittelboom и др. [26] получали бетонные балки с керамическими трубками, каждая из которых была защищена слоями цементного раствора и содержала либо преполимер полиуретана, либо смесь катализатора и воды. В результате автономного самовосстановления прочность на сжатие увеличивалась более чем на 80% от исходных значений. Кроме того, восстановление прочности на сжатие самозаживляющихся трещин с помощью полиуретана было таким же, как и у трещин, отремонтированных вручную высокопрочной эпоксидной смолой.

Добавление в цементный раствор полиуретана, инкапсулированного в стеклянные трубки, позволило не только восстановить трещины, но и предотвратить проникновение в цементный камень хлорид ионов. Этот метод автономного заживления позволил восстановить трещины шириной 100 мкм и 300 мкм для проникновения хлоридов в 67 % и 33 % случаях, соответственно [27]. Feiteira и др. [25] исследовали возможность использования инкапсулированных преполимеров для заживления движущихся трещин в бетоне. Было установлено, что преполимеры обладают хорошим потенциалом заполнения трещин, но восстановление механической прочности было ограничено максимум 30% из-за низкой прочности отвержденных полимеров, также это было эффективно только при образовании устья трещины до 20 мкм.

Инкапсулированный заживляющий агент обеспечивает некоторое улучшение водонепроницаемости бетона за счет самовосстановления, но эффективность самовосстановления во многом зависит от количества трещин, ширины трещины и особенно количества трещин, которые проходят через капсулы, тем самым вызывая высвобождение «заживляющего агента» [24]. Kanellopoulos и

др. [29] исследовали влияние четырех минералов (силикат натрия, коллоидный кремнезем, тетраэтилортосиликат и оксид магния), инкапсулированных в стекло и трех методов отверждения на свойство самовосстановления цементного раствора. Все минеральные соединения привели к нерегулярному восстановлению прочности, закрытию зоны трещин, снижению сорбционной способности и снижению собственной газопроницаемости. Силикат натрия и коллоидный кремнезем оказались оптимальными заживляющими минералами, что подтверждалось результатами восстановления прочности. Qureshi и др. [30] разработали своего рода концентрические стеклянные макрокапсулы, содержащие расширяющиеся минералы (внешняя капсула) и воду (внутренняя капсула), которые могут восстанавливать большие трещины (около 400 мкм) в цементном композите. «Залечивание» трещин и увеличение прочности цементного композита, погруженного в воду, восстановились примерно на 95 % и 25 % через 28 дней соответственно, и продолжали расти со временем «заживления».

На высвобождение «заживляющих» агентов также влияет соотношение размеров капсул и вязкости инкапсулированных «заживляющих» веществ. По сравнению с длинными трубками короткие трубки предпочтительнее для достижения эффекта самовосстановления, вероятно, из-за усиления сил притяжения внутри длинных трубок [24]. Низкая вязкость «заживляющих» веществ является залогом эффективной герметизации трещин. Преполимер со сверхнизкой вязкостью в качестве «заживляющего» агента имеет способность к повышению деформации материала от 50% до 100%, после чего эффект герметизации нарушается. Режим разрушения возникает, когда полимер отрывается от стенок трещины по мере постепенного раскрытия трещины. Для «заживляющих» веществна основе пенообразования причиной их разрушения является разрыв закрытых ячеек пены [25].

Пористые носители также можно использовать в качестве «контейнеров» для «заживляющих» веществ. Alghamri и др. [105] установили, что бетон, содержащий LWA, пропитанный раствором силиката натрия, получил восстановление прочности на сжатие до 80%, после его растрескивания, что более чем в

пять раз превышало восстановление по сравнению с контрольными образцами без добавок, а показатель адсорбции снижается на 50%.

Самовосстанавливающийся бетон на основе сосудистой технологии

Сосудистая технология, применяемая к самовосстанавливающемуся бетону, является биомиметическим методом. Подобно сердечно-сосудистой системе человека и системе сосудистой ткани растений, жидкие «заживляющие» агенты могут быть своевременно доставлены к месту повреждения через сосудистую сеть в цементном композите, и «заживляющий» агент может даже непрерывно поступать из внешнего источника конструкции. Сосудистые сети в бетоне включают сети каналов 1D, 2D и 3D. Для 1D-каналов «заживляющий» агент может вводиться с одного или обоих концов бетонной поверхности [34, 36]. Транспортировка клеев по другим сложным капиллярным путям может быть реализована через многопоточные соединительные узлы внутри сети [36]. Расстрескивание бетона приводит к разрыву хрупких трубок, при этом «заживляющий» агент высвобождается в трещины под действием капиллярной силы, силы тяжести, поверхностного натяжения и силы отрицательного давления, для ее залечивания [33].

В 1994 году Dry [5] впервые предложил сосудистый метод заживления трещин в цементном бетоне. Он внедрил в бетон полые стеклянные волокна, содержащие жидкий метилметакрилат, и не обнаружили потери прочности на сжатие, но наблюдал улучшение непроницаемости и прочности на изгиб. Joseph и др. [33] использовали стеклянные трубки, наполненные цианакрилатом, в качестве одномерного сосудистого канала для армирования балок из цементного раствора. Первичная и вторичная реакция заживления наблюдалась во время первого и второго циклов нагрузки соответственно. Кроме того, было обнаружено, что увеличение процента армирования и снижение скорости нагрузки вызывают более высокую прочность при первичной реакции заживления. Sun и др. [22] обнаружили, что метод внедрения стеклянной трубки, содержащей цианоакрилат, позволяет бетону получить степень восстановления прочности от

39,5 до 63,5 % для различной ширины трещин. Huang и др. [34] провели сравнительное исследование эффективности самовосстановления цементных композитов с использованием капсул и сосудистой системы. Благодаря непрерывному снабжению «заживляющими» веществами они установили, что сосудистый метод превосходит капсульный. Например, после непрерывной подачи насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 250 ч скорость ультразвукового импульса через железобетонную балку восстановилась примерно на 80 %.

Davies и др. [36] разработали новую 2D-сосудистую сеть. Результаты испытания на трехточечный изгиб показывают, что приложение давления к сети способствует растеканию «заживляющего» агента, позволяя ему проникнуть в большинство трещин шириной до 0,2 мм. Комбинация этой сосудистой сети под давлением и «заживляющего» агента извне (цианакрилата и силиката натрия) значительно улучшила эффект восстановления. Minnebo и др. [32] разработали сосудистую систему, обеспечивающую многократное самовосстановление. Бетонные балки, содержащие трубки из фосфатосодержащего и глиноземистого цемента, показали большее восстановление прочности, чем контрольные образцы из портландцемента. Прочность некоторых образцов даже достигла более 100 % исходных значений. Другая развитая сосудистая система с трубками из неорганического фосфатного цемента или глиняными трубками, также продемонстрировала высокую эффективность самовосстановления, а трубки из неорганического фосфатного цемента имели более высокую эффективность самовосстановления, достигая 106% и 73 % при втором и третьем цикле нагружения, соответственно [38]. Сосудистые технологии позволяют восстановить не только статические механические свойства цементных композитов, но и их динамические повреждения. Hart и др. обнаружили, что образцы цементных композитных балок, армированных сосудистыми волокнами, имели восстановление прочности 47 % и восстановление модуля упругости 83 % после заживления в течение 48 часов по сравнению с контрольными образцами без какой-либо системы доставки «заживляющего» агента [1].

Было предложено несколько способов создания сосудистой сети внутри бетона. Самый распространенный подход – залить хрупкие трубки цементным раствором. Эти трубки должны быть достаточно прочными, чтобы выдержать процесс смешивания и заливки цементного раствора, при этом в дальнейшем при возникновении трещин они должны легко ломаться, высвобождая «заживляющий» агент внутри трубки для заполнения трещин [23, 96, 107, 108]. Sangadji and Schlangen [35] разработали альтернативный способ создания многоканального потока «заживляющего» вещества путем введения модифицированного пористого цементного композита в бетонные конструкции. «Заживляющий» агент вводился вручную через верхний инъекционный канал. Результаты экспериментов показывают, что этот новый подход может закрывать макротрещины (как показано на рис. 5) и восстанавливать прочность.

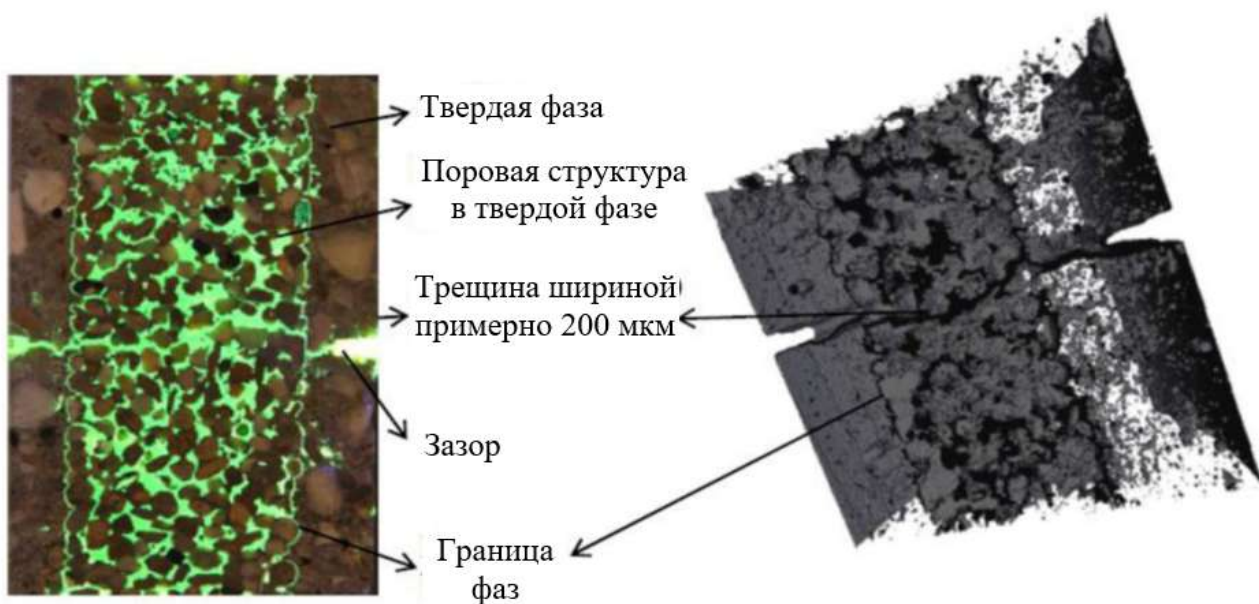


Рис. 5. а) Схематическое изображение продольного разреза, показывающего трещину, заполненную эпоксидной смолой; б) 3D-реконструкция цементного бетона, полученного с применением сосудистой технологии после распространения трещины [35]

Davies и др. [36] предложили метод изготовления 1D и 2D сосудистых сетей в бетоне. Сеть была создана путем встраивания термоусадочных или полиуретановых трубок во время процесса литья цементного раствора, а затем уда-

ления трубок после литья, чтобы оставить постоянные каналы. Изготовленная на заказ трехмерная каналобразная сеть из полимолочной кислоты может максимизировать площадь потока между перпендикулярными каналами. Minnebo и др. [32] изготовили сосудистую систему, состоящую из трубок, соединенных с распределительной частью, напечатанной на 3D-принтере. Распределительная часть имеет четыре выхода, подключаемых к трубкам, и одно входное отверстие, доступное снаружи. Эта сосудистая система способна переносить «залечивающий» агент и обеспечивать многократное самовосстановление.

Заключение. Решить проблему растрескивания и деградации цементных композитов и бетонных конструкций, во время их эксплуатации помогает самовосстанавливающийся цементный бетон с возможностью автономного устранения трещин. За счет заживления трещин в большинстве случаев в той или иной степени восстанавливаются механические свойства и долговечность бетонных конструкций. Установлено, что технологии автономного восстановления обычно протекают быстрее и потенциально способны «залечивать» более крупные трещины (даже шириной до 1 мм). В этой статье рассмотрены ключевые параметры, такие как совместимость «заживляющих» агентов с цементирующими материалами, эффективность и повторяемость самовосстановления, реализованные с применением капсульной и сосудистой технологий. Развитие и интеграция некоторых новых технологий, таких как нанотехнологии, геополимерные технологии, технологии 3D-печати/цифрового производства, технологии самосборки и технологии органо-неорганической сополимеризации может способствовать развитию технологии самовосстанавливающихся цементных композитов.

References

1. Zhang W., Zheng Q., Ashour A., et al. Self-healing cement concrete composites for resilient infrastructures: A review // *Composites Part B*. 2020. V. 189. Pp. 107892.

2. Choi E., Mohammadzadeh B., Kim D., et al. A new experimental investigation into the effects of reinforcing mortar beams with superelastic SMA fibers on controlling and closing cracks // *Composites Part B*. 2018. V. 137. Pp. 140– 152.
3. Lee J., Lee K., Choi E. Flexural capacity and crack-closing performance of NiTi and NiTiNb shape-memory alloy fibers randomly distributed in mortar beams // *Composites Part B*. 2018. V. 153. Pp. 264– 276.
4. Zheng Y., Zhang P., Cai Y., et al. Cracking resistance and mechanical properties of basalt fibers reinforced cement-stabilized macadam // *Composites Part B*. 2019. V. 165. Pp. 312– 334.
5. Dry C.M. Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices // *Smart Materials and Structures*. 1994. V. 3(2). Pp. 118– 123.
6. Qureshi T.S., Al-Tabbaa A. Self-healing of drying shrinkage cracks in cement-based materials incorporating reactive MgO // *Smart Materials and Structures*. 2016. V. 25(8). Pp. 084004.
7. Yang Z., Hollar J., He X., Shi X. A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules // *Cement and Concrete Composites*. 2011. V. 33(4). Pp. 506– 512.
8. Perez G., Gaitero J.J., Erkizia E., et al. Characterisation of cement pastes with innovative self-healing system based in epoxy-amine adhesive // *Cement and Concrete Composites*. 2015. V. 60. Pp. 55–64.
9. Hilloulin B., Hilloulin D., Grondin F., et al. Mechanical regains due to self-healing in cementitious materials: experimental measurements and micromechanical model // *Cement and Concrete Research*. 2016. V. 80. Pp. 21–32.
10. Li W., Jiang Z., Yang Z., et al. Self-healing efficiency of cementitious materials containing microcapsules filled with healing adhesive: mechanical restoration and healing process monitored by water absorption // *PLoS ONE*. 2013. V. 8 (11). Pp. 81616.

11. Gilford J., Hassan M.M., Rupnow T., et al. Dicyclopentadiene and sodium silicate microencapsulation for self-healing of concrete // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2014. V. 26(5). Pp. 886– 896.
12. Wang J.Y., Soens H., Verstraete W., et al. Self-healing concrete by use of microencapsulated bacterial spores // *Cement and Concrete Research*. 2014. V. 56. Pp. 139– 152.
13. Wang X., Xing F., Zhang M., et al. Experimental study on cementitious composites embedded with organic microcapsules // *Materials*. 2013. V. 6(9). Pp. 4064– 4081.
14. Dong B., Fang G., Ding W., et al. Self-healing features in cementitious material with urea–formaldehyde/epoxy microcapsules // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 106. Pp. 608– 617.
15. Dong B., Fang G., Wang Y., et al. Performance recovery concerning the permeability of concrete by means of a microcapsule based self-healing system // *Cement and Concrete Composites*. 2017. V. 78. Pp. 84–96.
16. Lv L., Yang Z., Chen G., et al. Synthesis and characterization of a new polymeric microcapsule and feasibility investigation in self-healing cementitious materials // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 105. Pp. 487– 495.
17. Kanellopoulos A., Giannaros P. The effect of varying volume fraction of microcapsules on fresh, mechanical and self-healing properties of mortars // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 122. Pp. 577– 593.
18. Kanellopoulos A., Giannaros P., Palmer D., et al. Polymeric microcapsules with switchable mechanical properties for self-healing concrete: synthesis, characterization and proof of concept // *Smart Materials and Structures*. 2017. V. 26(4). Pp. 045025.
19. Zemskov S.V., Jonkers H.M., Vermolen F.J. Two analytical models for the probability characteristics of a crack hitting encapsulated particles: application to selfhealing materials // *Computational Materials Science*. 2011. V. 50(12). Pp. 3323– 3333.

20. Xiong W., Tang J., Zhu G., et al. A novel capsule-based self-recovery system with a chloride ion trigger // *Scientific Reports*.2015. V. 5. Pp. 10866.
21. Van Tittelboom K., De Belie N., Van Loo D., Jacobs P. Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent // *Cement and Concrete Composites*.2011. V. 33(4). Pp. 497–505.
22. Sun L., Yu W.Y., Ge Q. Experimental research on the self-healing performance of micro-cracks in concrete bridge // *Advanced Materials Research*.2011. V. 250–253. Pp. 28–32.
23. Thao T.D.P. Quast-brittle self-healing healing materials: numerical modeling and applications in civil engineering. 2011. Degree of Doctor of Philosophy Department of Civil and Environmental Engineering National University of Singapore.
24. Van Tittelboom K., Tsangouri E., Van Hemelrijck D., De Belie N. The efficiency of self-healing concrete using alternative manufacturing procedures and more realistic crack patterns // *Cement and Concrete Composites*.2015. V. 57. Pp. 142– 152.
25. Feiteira J., Gruyaert E., De Belie N. Self-healing of moving cracks in concrete by means of encapsulated polymer precursors // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 102. Pp. 671– 678.
26. Van Tittelboom K., De Belie N., Lehmann F., Grosse C.U. Acoustic emission analysis for the quantification of autonomous crack healing in concrete // *Construction and Building Materials*. 2012. V. 28(1). Pp. 333– 341.
27. Maes M., Van Tittelboom K., De Belie N. The efficiency of self-healing cementitious materials by means of encapsulated polyurethane in chloride containing environments // *Construction and Building Materials*.2014. V. 71. Pp. 528– 537.
28. Zhu D., Rong M., Zhang M. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: from design to preparation // *Progress in Polymer Science*.2015. V. 49–50. Pp. 175–220.
29. Kanellopoulos A., Qureshi T.S., Al-Tabbaa A. Glass encapsulated minerals for selfhealing in cement based composites // *Construction and Building Materials*.2015. V. 98. Pp. 780– 791.

30. Qureshi T.S., Kanellopoulos A., Al-Tabbaa A. Encapsulation of expansive powder minerals within a concentric glass capsule system for self-healing concrete by in situ hybridization // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 121. Pp. 629–643.
31. Alghamri R., Kanellopoulos A., Al-Tabbaa A. Impregnation and encapsulation of lightweight aggregates for self-healing concrete // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 124. Pp. 910–921.
32. Minnebo P., Thierens G., De Valck G., et al. A novel design of autonomously healed concrete: towards a vascular healing network // *Materials*. 2017. V. 10(1). Pp. 49.
33. Joseph C., Jefferson A.D., Isaacs B., et al. Experimental investigation of adhesive-based self-healing of cementitious materials // *Magazine of Concrete Research*. 2010. V. 62 (11). Pp. 831–843.
34. Huang H., Ye G., Shui Z. Feasibility of self-healing in cementitious materials – by using capsules or a vascular system? // *Construction and Building Materials*. 2014. V. 63. Pp. 108–118.
35. Sangadji S., Schlangen E. Self healing of concrete structures-novel approach using porous network concrete // *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2012. V. 10(5). Pp. 185–194.
36. Davies R., Jefferson A., Lark R., Gardner D. A novel 2D vascular network in cementitious materials // *Structural Concrete*. 2015. Pp. 249–250.
37. Davies R.E., Pilegis M., Kanellopoulos A., et al. Multil-scale cementitious self-healing systems and their application in concrete structures // In: *Proceedings of the 9th International Concrete Conference*. 2016. Pp. 125.
38. Minnebo P., Van Tittelboom K., De Belie N., Van Hemelrijck D. Vascular selfhealing of a reinforced concrete beam under 4-point bending // In: *14th international conference on durability of building materials and components (XIV DBMC)*. 2017. Pp. 1–9.

39. Xu J., Yao W. Multiscale mechanical quantification of self-healing concrete incorporating non-ureolytic bacteria-based healing agent //Cement and Concrete Research.2014. V. 64. Pp. 1–10.

40. Luo M., Qian C.X., Li R.Y. Factors affecting crack repairing capacity of bacteriabased self-healing concrete //Construction and Building Materials.2015. V. 87. Pp.1–7.

41. Hilloulin B., Van Tittelboom K., Gruyaert E., et al. Design of polymeric capsules for self-healing concrete //Cement and Concrete Composites. 2015. V. 55. Pp. 298–307.

42. Li W., Zhu X., Zhao N., et al. Preparation and properties of melamine ureaformaldehyde microcapsules for self-healing of cementitious materials // Materials. 2016. V. 9(3). Pp. 152.

43. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., et al. Autonomic healing of polymer composites // Nature.2001. V. 409 (6822). Pp.794.

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

УДК 546.59

**МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ РАСТВОРЕНИЯ
КИСЛОТОУПОРНЫХ КОМПОНЕНТОВ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Я.О. Шабловский

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

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

Исследованы возможности микроволновой химии в части активации реакций растворения кислотоупорных компонентов при переработке минерального сырья. Выявлены и разграничены два альтернативных режима обработки гетерогенных реакционных смесей сверхвысокочастотным (СВЧ) электромагнитным полем. При этом, с одной стороны, необходимо приведение частоты активирующего микроволнового поля в соответствие с гранулометрическим составом гетерогенной реакционной смеси, а с другой стороны, целесообразно вовлечение в реакционный процесс сильнодиэлектрических веществ, обладающих большими диэлектрическими потерями. Обозначенный подход послужил отправной точкой для разработки технологических схем извлечения осмия и золота. Для извлечения осмия предложена двухступенчатая схема СВЧ обработки сырья, позволяющая обеспечить продуцирование атомарного кислорода в жидкой фазе пульпы, а в конечном итоге – интенсивное окисление её твёрдой фазы. При этом для улавливания летучего оксида OsO_4 осмийсодержащие возгоны следует пропускать через термостатированный при температуре $\sim 295 \div 298$ К раствор олефина в инертном органическом растворителе. Для извлечения тонкого (ультрадисперсного) золота предложен метод гидратного хлорирования. При его осуществлении решающее значение имеет контролируемое нагнетание углекислого газа, стабилизирующее кислотность реакционной смеси и тем самым обеспечивающее автоколебательный характер результирующего процесса растворения золота с образованием тетрахлоаурат(III)-анионов $[AuCl_4]^-$

© Шабловский Я.О., 2024

Ключевые слова: растворение, кислотоупорность, осмий, оксид осмия (VIII), золото, хлорирование, концентрационные автоколебания, микроволновая активация, СВЧ поле

MICROWAVE ACTIVATION OF SOLVING ACID-RESISTANT COMPONENTS OF RAW MINERAL MATERIALS

Ya.O. Shablovsky

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

*Corresponding author: Shablovsky Yaroslav Olegovich,
E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru*

Activation of raw materials processing by means of ultrahigh-frequency processing provides unique opportunities due to the ability of electromagnetic microwaves to exert specific action on reaction mixtures. The action is both thermal and non-thermal, so quite new possibilities for controlling reactions arise when a heterogeneous reaction mixture is being processed in ultrahigh-frequency electric field. First of all, one should take into account valuable operational properties of microwave heating. It is selective and its selectivity is able to widen or even to eliminate the limitations imposed on the reaction course, aside from accelerating the reaction itself. The principal non-thermal action of microwave processing is enhancing the selectivity of a reaction. There exist two general possibilities. Microwave processing is able (i) to facilitate the thermodynamically allowed process and (ii) to induce nonlinearity or bifurcation of the process in the microwave field. With account of that we consider heterogeneous reactions providing extraction of noble metals from acid-resistant raw materials. Namely, regimes of microwave-assisted extraction processes for osmium and for gold are determined. Special attention is paid to solving gold with forming tetrachloroaurate(III)-anions $[\text{AuCl}_4]^-$ in the regime of concentrational self-oscillation.

Keywords: solving, acid resistance, osmium, osmium (VIII) oxide, gold, chlorination, concentrational self-oscillation, microwave activation, ultrahigh-frequency electric field

Введение. Большинство технологически значимых химических процессов в той или иной мере связано с растворением, поэтому отправной точкой поиска путей управления такими процессами чаще всего служит растворитель [1]. Удачный выбор растворителя способен стать ключом к решению химико-технологической задачи в целом [2]. В особенности это относится к переработке кислотоупорных сырьевых материалов, т.к. вариативность доступных промышленно применимых растворителей, пригодных для обработки таких материалов, существенно уступает вариативности этих материалов.

Кислотоупорными могут быть не только извлекаемые целевые компоненты (золото, платиноиды) или формы их нахождения (теллуриды золота, интерметаллиды платиноидов), но и вмещающие или сопутствующие компоненты сырья (золотоносные пиритовые руды, платиносодержащие угли). В подобных случаях целесообразно модифицирование свойств химической системы посредством физических воздействий.

Идея такого модифицирования не нова [3]. В той или иной мере апробированы все возможные физические воздействия на химические системы. На современном этапе при необходимости нетермического воздействия на химическую систему в большинстве случаев используют ультразвуковую активацию (см., например, [4]). На этом фоне недооценены возможности микроволновой (сверхвысокочастотной) электромагнитной активации, применяемой преимущественно в лабораторной практике и рассматриваемой как альтернатива термической активации. Последнее отчасти правомерно, поскольку микроволновая активация вещества сопровождается его разогревом. Вместе с тем, этот разогрев селективен, что ставит его в особое промежуточное положение между термическими и нетермическими методами химической активации [5]. В данной работе исследованы возможности микроволновой активации окислительно-го растворения сырья при извлечении осмия и золота.

Теоретический анализ

Для оценки химического процесса, активируемого в n -компонентной реакционной системе микроволновым полем с интенсивностью I и частотой f , введём параметр микроволновой активации

$$\mathfrak{Z} = If \sum_{l=1}^n \nu_l \operatorname{tg} \delta_l, \quad (1)$$

где ν – число молей вещества, δ – угол диэлектрических потерь. Существенно, что данная сумма – алгебраическая: слагаемые, относящиеся к реагентам, должны учитываться с положительным знаком, а слагаемые, относящиеся к продуктам реакции, должны учитываться с отрицательным знаком.

Отрицательность параметра \mathfrak{Z} указывает на то, что в данной химической системе индуцируемый микроволновым полем процесс протекает немонотонно и/или бифуркативно. Положительность параметра \mathfrak{Z} означает, что микроволновая обработка благоприятствует протеканию термодинамически разрешённого процесса.

Случай $\mathfrak{Z} > 0$ имеет место, если микроволновое излучение поглощают преимущественно реагенты, и реализуется «автоматически», если продукты реакции удаляются из реакционной смеси. Помимо этого, случай $\mathfrak{Z} > 0$ также охватывает физические трансформации вещества в микроволновом поле – сушка, регенерация сорбентов и т.п. Именно для активации таких процессов чаще всего используется микроволновое воздействие на вещество. Между тем, круг химических задач, потенциально решаемых посредством микроволновой активации, значительно шире. Здесь мы выявим дополнительные технологические возможности, которые создаст приведение рабочей частоты f микроволнового поля в соответствие с гранулометрическим составом твёрдых реагентов. Для этого проанализируем выражение (1).

Параметр \mathfrak{Z} определяет соотношение между мощностями, поглощаемыми в микроволновом поле реагентами и продуктами реакции. Численная оценка

показала, что основная часть (свыше 93 %) этого поглощения приходится на поверхностный слой вещества толщиной

$$\tilde{d} = \frac{c}{\pi f \operatorname{tg} \delta},$$

где c – скорость волны в веществе. Следовательно, в случаях, когда при осуществлении гетерогенной реакции необходим однородный разогрев реагентов, характерный размер r занимаемых ими гомофазных областей должен удовлетворять требованию

$$r \leq \tilde{d}. \quad (2)$$

Альтернативный случай

$$r > \tilde{d} \quad (3)$$

заслуживает отдельного обсуждения.

Для сильных диэлектриков – веществ с большими диэлектрическими потерями – соотношение (3) может иметь место даже при не слишком высоких частотах. Сильными диэлектриками являются, в частности, пероксид водорода, циановодород, аммиак, а также всевозможные водные системы, в том числе гидраты. В режиме, отвечающем соотношению (3), целесообразно проводить обработку минеральных пульп, содержащих кислотоупорные компоненты. Далее мы покажем это применительно к извлечению осмия и золота.

Микроволновая активация извлечения осмия

Осмий – самый редкий платиноид, одновременно являющийся самым трудноизвлекаемым из-за выраженной склонности к окислению до летучего оксида OsO₄ [6]. Осмий встречается в самородном состоянии и в минералах пла-

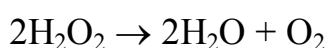
тины, но наиболее перспективное сырьё для получения осмия – побочные продукты переработки медно-никелевых и медно-молибденовых сульфидных руд [7]: пыли газовых фильтров, анодные шламы, послеэкстракционные межфазные суспензии, побочные осадки маточных растворов и т.д.

Предлагается следующая двухступенчатая схема СВЧ обработки осмий-содержащего сырья для извлечения осмия.

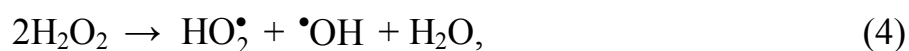
Вначале сырьё подвергают первичной СВЧ обработке для отгонки оксида OsO₄. После этого вторичной СВЧ обработке подвергают смесь твёрдого остатка первичной обработки с 30%-ным водным раствором пероксида водорода. Жидкая фаза такой пульпы – сильный диэлектрик, благодаря чему СВЧ обработка пульпы вызовет в ней разложение пероксида водорода с отщеплением кислорода в атомарном состоянии. Это обеспечит интенсивное окисление твёрдой фазы пульпы с возгонкой образующегося оксида осмия(VIII).

Поясним особенности предлагаемой технологической схемы.

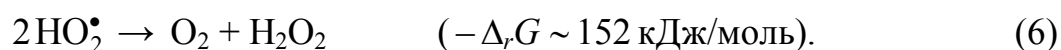
Разложение пероксида водорода



термодинамически разрешено, но в макроскопическом объёме пероксид водорода плохо поддаётся разложению, т.к. первичный процесс



по нашей численной оценке, требует активации $\Delta_r G \sim 40$ кДж/моль, а продукты распада (4) взаимодействуют между собой антибатно:



Микроволновая обработка пульпы позволит не только преодолеть активационный порог распада (4), но и обратить на пользу конкурирующие вторичные процессы (5), (6). В самом деле, СВЧ воздействие инициирует первичную реакцию (4) в жидкофазных микрообластях, равномерно распределённых в объёме пульпы и граничащих с её твёрдой фазой. Благодаря этому вторичные реакции (5), (6) по отношению к целевому окислительному процессу окажутся симбатными: они обе продуцируют в пульпе свободный кислород, обеспечивающий интенсивное окисление твёрдой фазы пульпы.

Особо важное значение имеет улавливание летучего оксида OsO₄. Осмийсодержащие возгоны следует пропускать через термостатированный при температуре ~ 295 ÷ 298 К раствор олефина в инертном органическом растворителе (эфир, ацетон, хлороформ, бензол, гексан, диоксан).

Предлагаемый способ улавливания оксида осмия(VIII) основан на его специфической способности присоединяться по двойной связи к олефинам в инертных растворителях. Как известно [8], при таком присоединении образуются эфиры осмиевой кислоты. Это удобно, т.к. эфиры осмиевой кислоты разлагаются разбавленными кислотами с образованием осмиевой кислоты H₂OsO₄, которую легко перегнать с водяным паром, а затем восстановить до металлического осмия (например, формальдегидом).

Улавливание оксида осмия(VIII) растворами олефинов в инертных органических растворителях исключительно высокоселективно по осмию и потому позволит нарастить его производство, в особенности, если обеспечить такое улавливание на первой ступени утилизации обжиговых газов при высокотемпературной обработке сырья, богатого осмием. На это следует обратить особое внимание, т.к. в современной промышленной практике какие-либо специальные приёмы для улавливания оксида осмия(VIII) не предусматриваются [9]. Обычно полагают (см., например, [10]), что осмий скапливается в промывной серной кислоте, образующейся в системе мокрой очистки обжиговых газов медных, никелевых и молибденовых производств. В действительности серная кислота – неэффективный накопитель осмия.

Физический аспект обозначенной проблемы предопределяется тем, что OsO₄ кипит при температуре ~ 403 К, поэтому у оксида осмия(VIII) в горячей серной кислоте заведомо велик «проскок». Ещё более существенен химический аспект данной проблемы. Проанализируем его.

Промывная серная кислота неизбежно содержит значительное количество остаточного (неокисленного) сернистого газа SO₂. Термодинамический анализ показывает: при температурах ниже 403 К реакция OsO₄ + 2SO₂ ↔ OsO₂ + 2SO₃ протекает в прямом направлении, а понижение температуры смещает данное равновесие вправо. С учётом этих особенностей принципиально возможно улавливание оксида осмия(VIII) насыщенным раствором сернистого газа в холодной воде, где осмий будет накапливаться в форме нелетучего и нерастворимого оксида осмия(IV). Однако если SO₂ содержится не в воде, а в растворе серной кислоты, то на поведение осмия в таком растворе повлияют два неблагоприятных фактора.

Во-первых, в растворе возникнет конкуренция диссоциаций сильной и слабой кислот, что создаст предпосылки для предпочтительной координации сульфит-анионов SO₃²⁻ в качестве лигандов. Во-вторых, присутствие сильного окислителя (а именно, окислительно-восстановительный потенциал выше 0.79 ÷ 0.85 В) затруднит восстановление осмия(VIII).

Известно [11], что в растворах серной кислоты при окислительно-восстановительном потенциале 0,96 ÷ 1,12 В осмий(VIII) восстанавливается только до осмия(VI), т.е. до состояния, в котором осмий в наибольшей степени склонен к комплексообразованию (см. [12]). В результате совместного действия двух вышеназванных факторов в растворе сернистого газа в серной кислоте вместо оксида осмия(IV) образуются сульфитокомплексы осмия(VI). Такие комплексы недавно были обнаружены [13]. Об их свойствах на современном этапе известно слишком мало, тем не менее, можно констатировать, что выделение осмия из промышленных серноокислых растворов малопродуктивно.

Микроволновая активация извлечения золота

Тонкочешуйчатое золото, часто называемое плавучим золотом, удерживается на плаву силой поверхностного натяжения и теряется при промывании шлихового золота [14]. Тонковкрапленое золото в сульфидных минералах инкапсулировано в виде включений размером $\sim 3 \div 5$ мкм и недоступно для цианирования даже после размола сырья [15]. Тонкое золото названных двух видов можно извлечь, активируя СВЧ воздействием окислитель в золотосодержащей реакционной смеси. Выявим эту возможность.

Окисление золота наиболее продуктивно, если окислителем служит атомарный хлор. Доказано [16, с. 123], что хлорное растворение золота в 43 раза быстрее растворения золота в аэрируемых растворах щелочных цианидов и почти в 13 раз быстрее цианирования с продувкой кислорода. В лабораторных условиях атомарный хлор генерируют приготовлением "царской водки", фотохимическим путём либо термолизом хлорида. При обработке больших объёмов сырья, в частности, в хлоридной металлургии золота, предпочтителен гипохлоритный метод – генерирование атомарного хлора при разложении гипохлорита в водном растворе [17]. Теоретически наилучший результат способно дать разложение гипохлорита лития. Из-за его дороговизны на практике применяют гипохлориты натрия и кальция. Гипохлорит натрия NaClO , неустойчивый в свободном состоянии, легко получить в растворе бездиафрагменным электролизом раствора хлорида натрия, но раствор NaClO также неустойчив [18, с. 48–56]. Оптимальным окислителем в современной хлоридной металлургии золота признан гипохлорит кальция Ca(ClO)_2 [19, с. 134–136], однако известные способы его применения слишком чувствительны к химической чистоте гипохлорита. Это ограничивает возможности внедрения гипохлоритного метода, т.к. в промышленных объёмах гипохлорит кальция доступен только в форме хлорной извести. Ниже предлагается коренное усовершенствование гипохлоритного метода – гидратное хлорирование золота, активируемое СВЧ воздействием.

Для осуществления гидратного хлорирования золота в охлаждённое ниже 282 К золотосодержащее минеральное сырьё необходимо добавить гидратную

смесь и подвергнуть полученную гидратно-минеральную смесь СВЧ обработке, выполнив следующие три условия.

1. В гидратной смеси, состоящей из гидрата хлора и гидрата гипохлорита кальция, на 100 г связанной воды гидрата хлора приходится не менее 36 г безводного гипохлорита кальция.

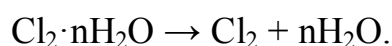
2. Начальная температура гидратно-минеральной смеси $282 \text{ K} \leq T < 282.6 \text{ K}$, а текущая температура реакционной смеси поддерживается ниже 310 К.

3. СВЧ обработка производится при поддержании в реакторе повышенного давления $p(T) \geq p^\circ + \hat{p}_{\text{CO}_2}$. Зависящее от температуры добавочное давление \hat{p}_{CO_2} создаётся нагнетанием углекислого газа и определяется равенством

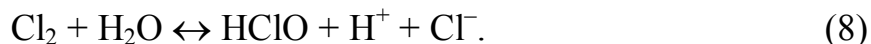
$$\hat{p}_{\text{CO}_2} = \frac{a(a^2 - K_w)}{\Gamma K_1(a + 2K_2)}. \quad (7)$$

Здесь p° – стандартное давление, a – активность катионов гидроксония в жидкой фазе пульпы ($-\log a = \text{pH}$), K_w – ионное произведение воды, K_1 и K_2 – константы диссоциации угольной кислоты по первой и по второй ступени соответственно.

СВЧ воздействию отводится активирующая роль. Начальная температура гидратно-минеральной смеси соответствует верхней границе термической устойчивости гидрата хлора, который, являясь самым сильнодиэлектрическим компонентом гидратно-минеральной смеси, в наибольшей степени восприимчив к СВЧ воздействию. Благодаря этому отправной точкой процесса явится разложение гидрата хлора:



Данное разложение будет протекать в поровых пространствах смеси, т.е. в замкнутых микрообластях, и выделяющийся хлор гидролизует высвобождаемой гидратной водой, образуя хлорноватистую кислоту HClO:

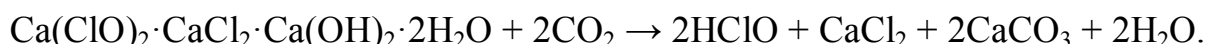


Ввиду эндотермичности прямой реакции (8) СВЧ разогрев будет благоприятствовать этому процессу: проведённая нами обработка экспериментальных данных [20] показала, что температурную зависимость константы равновесия (8) можно выразить эмпирическим равенством

$$K_c = \frac{10^{-4}}{9.372 - 1.599 \ln T}$$

Как видно из представленного выражения, доля гидролизуемого хлора невелика. Основная часть высвобожденной гидратной воды послужит гидролитической средой для гипохлорита кальция, что и определяет весовое соотношение компонентов гидратной смеси (условие 1).

Введение в реакционную смесь углекислого газа позволит использовать гидрат гипохлорита кальция в форме коммерчески доступной хлорной извести $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При её разложении, ведущем к образованию хлорноватистой кислоты, углекислый газ "дезактивирует" примесь гидроксида кальция и одновременно обеспечит высвобождение хлорида кальция:

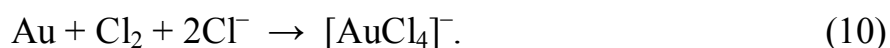
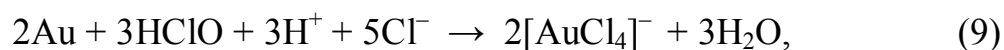


В свою очередь, хлорид кальция создаст в реакционной смеси избыток хлорид-ионов для образования анионных комплексов $[\text{AuCl}_4]^-$.

Анион $[\text{AuCl}_4]^-$ устойчив при $\text{pH} < 3,5$ [21]; то же требуется для образования атомарного хлора при гидролизе гипохлорита [22]. Нагнетание давления (7)

стабилизирует кислотность реакционной системы и тем самым создаст в ней обратную связь, обеспечивающую цикличность гидролиза-регидролиза хлора (8), а в конечном итоге – хлорное растворение золота в режиме концентрационных автоколебаний. Проанализируем химическую природу этих автоколебаний.

Хлорное растворение золота описывается схемами [23]



При температуре выше 310 К хлорноватистая кислота подвержена распаду [22]



Углекислотное понижение pH нагнетанием давления (7) подавит данный распад, инициируя окисление золота хлорноватистой кислотой [реакция (9)]. В изучаемой реакционной системе хлорноватистая кислота образуется при гидролизе хлора и при гидролизе гипохлорита кальция. При гидролизе хлора константа равновесия невелика (см. выше), и пороговое превышение концентрации HClO сместит равновесие (8) влево. Инвертирование направления процесса (8) увеличит интенсивность окисления золота свободным хлором [реакция (10)]. При постоянном значении pH, стабилизированном посредством контролируемого давления \hat{p}_{CO_2} , реакция (10) будет преобладать до порогового израсходования хлорид-ионов. Подпороговая концентрация хлорид-ионов вызовет очередное инвертирование процесса (8) и новый цикл хлорирования золота, начальной фазой которого явится возобновление гидролиза хлора с образованием хлорид-ионов, повышение концентрации которых восстановит преобладание реакции (9).

Каждой из двух фаз описанного цикла сопряжён "свой" процесс хлорирования золота, но оба эти процесса ведут к образованию тетрахлоаурат(III)-анионов $[\text{AuCl}_4]^-$. Термодинамический расчёт показал, что фазы цикла близки по величине приращения молярной энергии Гиббса: $-\Delta_r G \sim 286$ кДж/моль для реакции (9), $-\Delta_r G \sim 188$ кДж/моль для реакции (10). Отмеченная термодинамически скомпенсированная бифуркативность и является фундаментальной предпосылкой автоколебаний при гидратном хлорировании золота. В свою очередь, автоколебательный характер хлорирования золота обеспечит стабильность результирующего процесса его растворения. Благодаря этому гидратное хлорирование может эффективно использоваться в случаях, когда для извлечения золота необходим особо сильный окислитель.

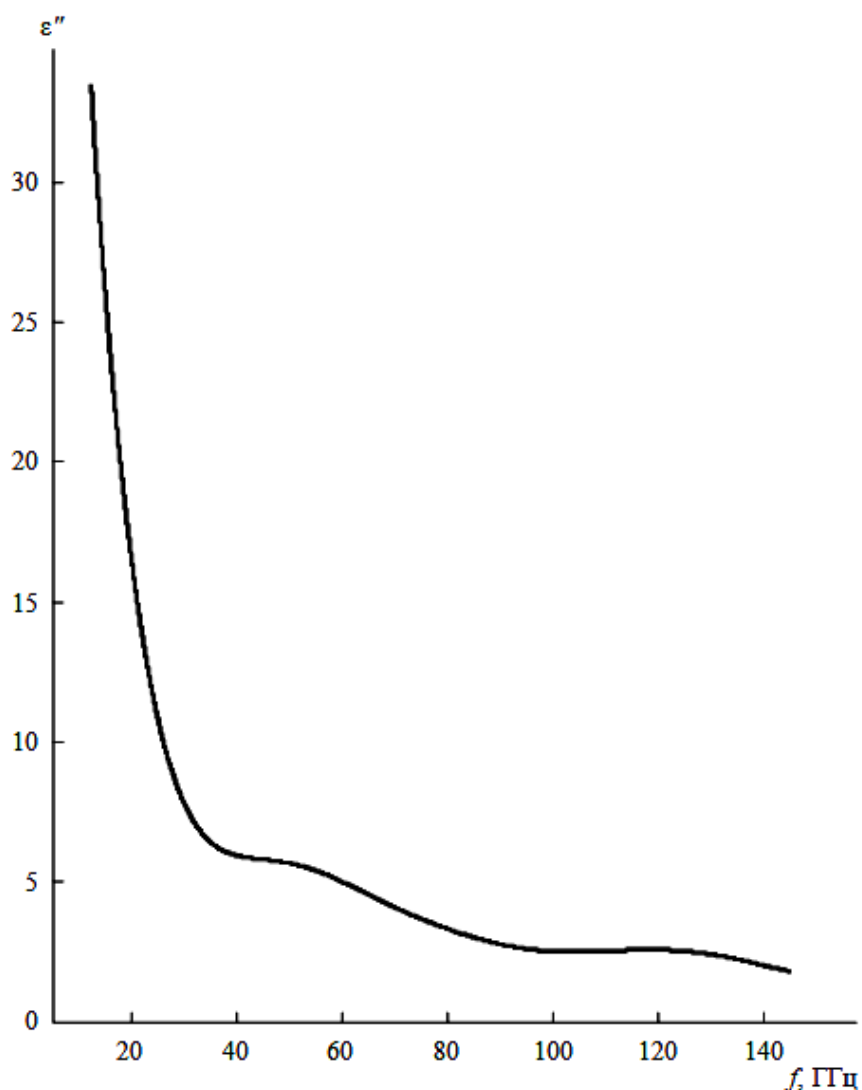
Такой окислитель требуется для переработки сырья с фракцией плавучего золота и для выщелачивания руд, содержащих теллуриды золота. Наряду с указанным, представляется перспективным применение гидратного хлорирования для вскрытия золотоносных сульфидов (пирротин, пирит, арсенопирит, халькопирит). Активный хлор в воде легко окисляет сульфидную серу до сульфатной [24], за счёт чего гидратное хлорирование способно избавить от необходимости сверхтонкого измельчения упорных сульфидных руд.

Микроволновая активация разложения углеродсодержащего сырья

Вышеизложенное относится к «идеальному» сырью, не содержащему углеродистое вещество. В реальном благороднометальном сырье углеродистое вещество может быть не только сопутствующим, но и вмещающим (графит, угли, буроугольные шламы, осадочные породы, в том числе сланцы). При этом с сульфидами металлов углеродистое вещество образует фрамбоиды, а с золотом и платиноидами – металлоорганические соединения, в том числе интеркаляты графита [25]. В силу указанных причин отделить углеродистое вещество (в особенности графит) от благородных компонентов физическим путём невозможно. СВЧ обработку углеродсодержащего благороднометального сырья следует

производить двухступенчато: гидратному хлорированию должно предшествовать химическое удаление углеродистого вещества.

Такое удаление несложно осуществить, если углеродистое вещество сопутствует золотоносным сульфидам, уступая им в долевом соотношении. Известно [24], что при измельчении золотоносных сульфидов до $0,05 \div 0,3$ мм температура их воспламенения понижается до $350 \div 425^\circ\text{C}$. В микроволновом диапазоне пиритовые породы проявляют выраженные сильнодиэлектрические свойства (см. рисунок). Благодаря этому СВЧ обработка сульфидно-углеродистого сырья даст сразу два технических результата: разложение инкапсулирующих золото сульфидов и выгорание углеродистого вещества.



Усреднённая частотная дисперсия мнимой части диэлектрической проницаемости пиритовых пород (расчёт по данным [26])

Если же углеродистое вещество является вмещающим, то для извлечения из такого сырья его благороднометалльных компонентов необходим вспомогательный химический агент. Выбор этого агента ограничен следующими требованиями:

- 1) способность окислять углерод и взаимодействовать с его соединениями при умеренных температурах без катализатора;
- 2) неспособность вступать во взаимодействия, ведущие к образованию летучих соединений благородных металлов;
- 3) дешевизна и доступность крупнотоннажных объёмов;
- 4) низкая коррозионная активность;
- 5) экологическая безопасность.

Данная совокупность ограничений делает безальтернативным выбор в пользу серы, которая не только удовлетворяет всем названным требованиям, но и обладает дополнительными преимуществами.

Сера – «удобный» объект для СВЧ обработки. Проведённые нами исследования показали, что в жидкой технической сере диэлектрические потери монотонно зависят как от температуры, так и от частоты, и могут быть описаны выражением

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{10^{B(y)}}{f},$$

где $B(y) = 10 - 0,019(y + 2,831)^{4,215}$; $y = \frac{1000}{T}$.

Особо ценным с практической точки зрения является то, что при взаимодействии серы с углеродом образуется сероуглерод CS_2 . Во-первых, сероуглерод летуч, и его образование в реакционной системе уменьшит количество балластной твёрдой фазы. Во-вторых, сероуглерод отличается высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофилам (в том числе углеродным) [27], благодаря чему он послужит вторичным окислителем углеродистого вещества.

Заключение

I. Если при осуществлении гетерогенной реакции необходим однородный разогрев реагентов, то характерный размер занимаемых ими гомофазных областей должен удовлетворять требованию (2).

Обработку гетерогенных смесей, содержащих кислотоупорные компоненты, предпочтительно проводить в режиме, отвечающем соотношению (3). Продуктивность такой обработки значительно повышается при вовлечении в реакционный процесс сильных диэлектриков, в особенности, жидких.

II. Предложена двухступенчатая схема СВЧ обработки сырья для извлечения осмия, основанная на микроволновой активации реакций (4) – (6). Для улавливания летучего оксида OsO_4 осмийсодержащие возгоны следует пропускать через термостатированный при температуре $\sim 295 \div 298$ К раствор олефина в инертном органическом растворителе (эфир, ацетон, хлороформ, бензол, гексан, диоксан).

III. Для извлечения тонкого (ультрадисперсного) золота в охлаждённое ниже 282 К золотосодержащее минеральное сырьё необходимо добавить гидратную смесь и подвергнуть полученную гидратно-минеральную смесь СВЧ обработке, выполнив следующие три условия.

1. В гидратной смеси, состоящей из гидрата хлора и гидрата гипохлорита кальция, на 100 г связанной воды гидрата хлора приходится не менее 36 г безводного гипохлорита кальция.

2. Начальная температура гидратно-минеральной смеси $282 \text{ K} \leq T < 282.6 \text{ K}$, а текущая температура реакционной смеси поддерживается ниже 310 К.

3. СВЧ обработка производится при поддержании в реакторе повышенного давления $p(T) \geq p^\circ + \hat{p}_{\text{CO}_2}$. Зависящее от температуры добавочное давление \hat{p}_{CO_2} создаётся нагнетанием углекислого газа и определяется равенством (7).

СВЧ обработка инициирует в гидратно-минеральной смеси реакции (8) – (10), причём реакции (9) и (10) составляют альтернативные фазы цикла хлори-

рования золота. Поддержание давления (7) стабилизирует кислотность реакционной смеси и тем самым обеспечивает автоколебательный характер результирующего процесса растворения золота с образованием тетрахлоаурат(III)-анионов $[\text{AuCl}_4]^-$.

Список литературы

1. Рудаков О. Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. – Воронеж : Воронежский государственный университет, 2003. – 299 с.

2. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Рудакова Л.В., Грошев Е.Н. Ацетонитрил – уникальный растворитель для жидкостной хроматографии и экстракции // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 3. С. 41-46.

3. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В. Низкотемпературное разделение и концентрирование в условиях образования гетерогенных систем (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 4. С. 418-433.

4. Подолина Е.А., Ханина М.А., Рудаков О.Б., Небольсин А.Е. Ультразвуковая экстракция и УФ-спектрофотометрическое определение суммы флавоноидов и дубильных веществ в надземной части василька синего // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2018. № 2. С. 28-35.

5. Gautam U., Asgar M.E., Singh K. A review on materials processing using microwave radiation // Materials Today: Proceedings. 2023. V. 78, № 3. P. 426-431.

6. Сеницын Н.М., Кунаев А.М., Пономарёва Е.И. Металлургия осмия. Под ред. К.А. Большакова. Алма-Ата: Наука, 1981. 187 с.

7. Современное состояние и перспективы извлечения осмия при комплексном использовании различных видов сырья / Т.Н. Грейвер [и др.] // Новые процессы в металлургии никеля, меди и кобальта: Труды АО «Институт Гипро-

никель». Прил. к журн. «Цветные металлы». М.: ИД «Руда и металлы», 2000. С. 11–18.

8. Waters W. A. Mechanisms of oxidation of organic compounds. London: Methuen, 1964. 152 p.

9. Вохидов Б.Р. Технология платиноидов. Ташкент: Navoiy, 2022. 420 с.

10. Касиков А.Г., Арешина Н.С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 196 с.

11. Синицын Н.М., Боднарь Н.М., Новицкий Г.Г. О химическом состоянии осмия в сернокислых растворах // Журнал неорганической химии. 1992. Т. 37, № 10. С. 2199–2204.

12. Collinson S. R., Schröder M. Osmium: Inorganic & Coordination Chemistry // Encyclopedia of Inorganic Chemistry. 2006. P. 1–24.

13. Останина О. И. Физико-химические основы процессов извлечения осмия из сульфитно-сульфатных и сульфитно-сульфатно-хлоридных растворов: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.02. М.: МИТХТ, 2005. 152 с.

14. Рыбакова О.И., Шевченко Ю.С. Извлечение тонкого золота из россыпей и отвальных продуктов. Чита: ЧитГТУ, 2003. 188 с.

15. Секисов А.Г., Зыков Н.В., Королёв В.С. Дисперсное золото: геологический и технологический аспекты. М.: Горная книга, 2012. 224 с.

16. Каковский И. А., Набойченко С. С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата: Наука, 1986. 271 с.

17. Yannopoulos J.C. The extractive metallurgy of gold. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 281 p.

18. Фурман А. А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества. М.: Химия, 1976. 88 с.

19. Зырянов М.Н., Леонов С.Б. Хлоридная металлургия золота. М.: СП Интермет инжиниринг, 1997. 288 с.

20. Connick, R. E., Chia Y. The hydrolysis of chlorine and its variation with temperature // *Journal of the American Chemical Society*. 1959. Vol. 81, № 6. P. 1280–1284.

21. Пещевицкий Б.И., Белеванцев В.И., Земсков С.В. Новые данные по химии соединений золота в растворах // *Известия СО АН СССР. Серия хим. наук*. 1976. Т. 4, № 2. С. 24–45.

22. Флис И. Е. О влиянии рН среды и температуры на соотношение активных окислителей в растворах гипохлоритов // *Журнал прикладной химии*. 1958. Т. 31, № 8. С. 1194–1201.

23. Прохоров К. В., Бурдонов А. Е. Хлорид-гипохлоритное выщелачивание золота из окисленных руд // *Горный журнал*. 2018. №10. С. 62–66.

24. Андреев Б.С. Пирит золоторудных месторождений. М.: Наука, 1992. 143 с.

25. Меретуков М.А. Золото и природное углеродистое вещество. М.: Руда и металлы, 2007. – 112 с.

26. Лабораторные исследования радиофизических и диэлектрических свойств минералов и горных пород в микроволновом диапазоне (Пр-2162) / В. В. Тихонов [и др.]. М.: Институт космических исследований РАН, 2011. 40 с.

27. Huxtable R.J. The Chemistry of Sulfur. *In: Biochemistry of Sulfur. (Biochemistry of the Elements, vol 6.)*. New York: Springer Science + Business Media, 1986. P. 1–9.

References

1. Rudakov O. B. Rastvoritel' kak sredstvo upravlenija processom v zhidkostnoj hromatografii. Voronezh : Voronezhskij gosudarstvennyj universitet, 2003. 299 p.

2. Rudakov O.B., Khorohordina E.A., Rudakova L.V., Groshev E.N. Acetonitrile is a unique solvent for liquid chromatography and extraction.

3. Rudakov O.B., Selemenev V.F., Rudakova L.V. [Low-temperature separation and concentration in the conditions of the formation of heterogeneous systems

(A review)]. Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy, 2019, v. 19, no. 4, p. 418-433. (in Russian)

4. Podolina E.A., Khanina M.A., Rudakov O.B., Nebolsin A.E. [Ultrasonic extraction and UV spectrophotometric determination of the amount of flavonoids and tanning agents in the above-ground part of Bluebottle]. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Himija. Biologija. Farmacija, 2018, no. 2, p. 28-35. (in Russian)

5. Gautam U., Asgar M.E., Singh K. A review on materials processing using microwave radiation // Materials Today: Proceedings. 2023. V. 78, № 3. P. 426-431.

6. Sinitsyn N.M., Kunayev A.M., Ponomarjova E.I. Metallurgija osmija. Pod red. K.A. Bol'shakova. Alma-Ata: Nauka, 1981. 187 p. (in Russian)

7. Sovremennoe sostojanie i perspektivy izvlechenija osmija pri kompleksnom ispol'zovanii razlichnyh vidov syr'ja / T.N. Grejver [et al.] // Nove processy v metallurgii nikelja, medi i kobal'ta: Trudy AO «Institut Gipronikel'». Pril. k zhurn. «Cvetnye metally». M.: ID «Ruda i metally», 2000. p. 11–18. (in Russian)

8. Waters W. A. Mechanisms of oxidation of organic compounds. London: Methuen, 1964. 152 p.

9. Vohidov B.R. Tehnologija platinoidov. Tashkent: Navoiy, 2022. 420 p. (in Russian)

10. Kasikov A.G., Areshina N.S. Utilizacija i kompleksnaja pererabotka produktov i othodov gazoochistki medno-nikelevogo proizvodstva. Apatity: KSC RAS, 2019. 196 p. (in Russian)

11. Sinicyn N.M., Bodnar' N.M., Novickij G.G. O himicheskom sostojanii osmija v sernokislyh rastvorah // Zhurnal neorganicheskoy himii. 1992. V. 37, № 10. С. 2199–2204. (in Russian)

12. Collinson S. R., Schröder M. Osmium: Inorganic & Coordination Chemistry // Encyclopedia of Inorganic Chemistry. 2006. P. 1–24.

13. Ostanina O. I. Fiziko-himicheskie osnovy processov izvlechenija osmija iz sul'fitno-sul'fatnyh i sul'fitno-sul'fatno-hloridnyh rastvorov: dis. ... kand. him. nauk: 05.17.02. M.: МИТХТ, 2005. 152 p. (in Russian)

14. Rybakova O.I., Shevchenko Ju.S. Izvlechenie tonkogo zolota iz rossypej i otval'nyh produktov. Chita: ChitSTU, 2003. 188 p. (in Russian)
15. Sekisov A.G., Zykov N.V., Koroljov V.S. Dispersnoe zoloto: geologicheskiy i tehnologicheskiy aspekty. M.: Gornaja kniga, 2012. 224 p. (in Russian)
16. Kakovskij I. A., Nabojchenko S. S. Termodinamika i kinetika gidrometallurgicheskikh processov. Alma-Ata : Nauka, 1986. 271 p. (in Russian)
17. Yannopoulos J.C. The extractive metallurgy of gold. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 281 p.
18. Furman A. A. Hlorsoderzhashhie okislitel'no-otbelivajushhie i dezinficirujushhie veshhestva. M.: Himija, 1976. 88 p. (in Russian)
19. Zyrjanov M.N., Leonov S.B. Hloridnaja metallurgija zolota. M.: SP Intermet engineering, 1997. 288 p. (in Russian)
20. Connick, R. E., Chia Y. The hydrolysis of chlorine and its variation with temperature // Journal of the American Chemical Society. 1959. Vol. 81, № 6. P. 1280–1284.
21. Peshhevickij B.I., Belevancev V.I., Zemskov C.B. Novye dannye po himii soedinenij zolota v rastvorah // Izvestija SO AN SSSR. Serija him. nauk. 1976. V. 4, № 2. С. 24–45. (in Russian)
22. Flis I. E. O vlijanii pH sredy i temperatury na sootnoshenie aktivnyh oksiditelej v rastvorah gipohloritov // Zhurnal prikladnoj himii. 1958. V. 31, № 8. С. 1194–1201. (in Russian)
23. Prohorov K. V., Burdonov A. E. Hlorid-gipohloritnoe vyshhelachivanie zolota iz okislennyh rud // Gornyj zhurnal. 2018. № 10. p. 62–66. (in Russian)
24. Andreev B.S. Pirit zolotorudnyh mestorozhdenij. M.: Nauka, 1992. 143 p. (in Russian)
25. Meretukov M.A. Zoloto i prirodnoe uglerodistoe veshhestvo. M.: Ruda i metally, 2007. 112 p. (in Russian)
26. Laboratornye issledovanija radiofizicheskikh i dijelektricheskikh svojstv mineralov i gornyh porod v mikrovolnovom diapazone (Pr-2162) / V. V. Tihonov [et al.]. M.: Institut kosmicheskikh issledovanij RAS, 2011. 40 p. (in Russian)

27. Huxtable R.J. The Chemistry of Sulfur. *In: Biochemistry of Sulfur. (Biochemistry of the Elements, vol 6.)*. New York: Springer Science + Business Media, 1986. P. 1–9.

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

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ СПИРТОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*В.Т. Перцев¹, А.Р. Чогут^{*1}, Н.В. Шелехова²*

¹Воронежский государственный технический университет,

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

*²Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии,
ВНИИПБТ - филиал ФГБУН «Федеральный исследовательский центр питания,
биотехнологии и безопасности пищи», Российская федерация, Москва*

** Адрес для переписки: Чогут Андрей Ричардасович,*

E-mail: tchogut.andrei@yandex.ru

Перспективным методом улучшения характеристик бетона, железобетона, а также цементного раствора является применение послеспиртовой барды – побочного продукта дистилляции этилового спирта. Детальное изучение состава барды, состава добавки, в которую предполагается включить данный материал, поможет в разработке новых методов переработки данного отхода спиртовой промышленности, повысить качество и уменьшить стоимость изготовления бетонных изделий. В ходе анализа проведен литературный обзор научных материалов, посвященных изучению влияния послеспиртовой барды на бетон, а также зависимости данного влияния от состава добавки. Проведенные исследования подтверждают актуальность направления исследования влияния добавки барды в состав бетона, а также могут служить основой для выбора направления дальнейших исследований по данному вопросу.

Ключевые слова: строительные материалы, бетон, химические добавки, состав бетона, модифицированный бетон, спиртовая барда, послеспиртовая барда, утилизация отходов

**PROSPECTS FOR THE APPLICATION OF ALCOHOL INDUSTRY WASTE
IN THE PRODUCTION OF CONSTRUCTION MATERIALS**

*V.T. Percev¹, A.R. Chogut*¹, N.V. Shelechova²*

¹Voronezh State Technical University,

Russian Federation, 394006, Voronezh, ul. 20-letiya Oktyabrya 84

²The All-Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology,

VNIIPBT - branch of the Federal State Budgetary Institution «Federal Research

Center for Nutrition, Biotechnology and Food Safety»,

Russian Federation, Moscow

**Address for correspondence: Chogut Andrei Richardasovich,*

E-mail: tchogut.andrei@yandex.ru

A promising method for improving the characteristics of concrete, reinforced concrete, and cement mortar is the use of vinasse, a by-product of the distillation of ethyl alcohol. A detailed study of the composition of vinasse and the composition of the additive in which this material is supposed to be included will help in the development of new methods for processing this waste from the alcohol industry, improve the quality and reduce the cost of manufacturing concrete products. The analysis included a literature review of scientific materials devoted to the study of the effect of vinasse on concrete, as well as the dependence of this effect on the composition of the additive. The conducted studies confirm the relevance of the direction of research into the influence of the addition of vinasse to the composition of concrete, and can also serve as the basis for choosing the direction of further research on this issue.

Keywords: building materials, concrete, chemical additives, concrete composition, modified concrete, vinasse, post-alcohol stillage, waste disposal

Строительство, несмотря на объективные трудности в недавнее время, является одной из самых стабильных и динамично развивающихся составной российской экономики [1, 2]. Одним из самых распространенных материалов в

строительной индустрии современной России является бетон, основой для которого служит цемент [3].

В период с 2022 года по 2023 год спрос на цемент в Российской Федерации вырос на 5,4% (до 65,0 млн тонн). Производители цемента обеспечивали не только внутренний рынок, но и работали на экспорт. Российский цемент, отметили аналитики, — это качественный продукт, и он востребован как в России, так и за рубежом [4]. В 2022 г продажи готовых добавок для бетонов в России выросли на 5,4% и составили 171 тыс т. Использование бетона с готовыми добавками существенно сокращает объем затрат на сырье и его себестоимость [5, 6].

Таким образом, исследование влияния различных добавок в самые распространенные строительные материалы – бетон и железобетон, является одной из самых актуальных тем в современной строительной науке.

Поскольку изменение свойств бетона и железобетона с помощью добавок обоснованно, в первую очередь, по экономическим причинам, определённый интерес представляет исследование возможности использования отходов промышленности в качестве модификаторов бетонной смеси, в частности отхода спиртовой промышленности – послеспиртовой барды [7]. С учетом большого объема спиртового производства в Воронежской области определённый интерес представляет рассмотрение вопросов, связанных с возможностью использования отходов данного производства в строительной промышленности [1, 17]. Одним из таких отходов является барда. Барда представляет из себя светлокоричневую жидкость, остающуюся после перегонки браги. Данная субстанция является настолько агрессивной, что по законодательству ее запрещено сбрасывать в водоемы и канализационные системы. Между тем таких отходов образуется огромное количество. Например, при проектной мощности среднего завода в 100 тонн в сутки барды производится до 300 тонн. Принимая такую мощность завода за среднюю, не сложно подсчитать, что в месяц отходов образуется до 9000 т [18].

Полная переработка и утилизация получаемой при выработке этилового спирта барды – важнейшее требование российского законодательства и условие

работы спиртпроизводящих предприятий. Огромный объем ее выхода (до 10 млн. т в год) по стране определяет выбор наиболее рациональных путей: применение на корм скоту в естественном виде, выработка дрожжей, получение сухого кормового продукта, рецикл – частичное вовлечение барды в процесс выработки спирта и непосредственный разлив в полях как удобрения. Проблему полной переработки этого отхода усложняют энергоемкость сушки и снижение интересов животноводов к барде из-за невысокой питательности и больших транспортных расходов [19, 20, 21].

Барда имеет высокое значение биологического потребления кислорода и химического потребления кислорода, что указывает на высокое содержание в ней органических веществ, вызывающих сильное загрязнение воды и почвы при утилизации без специальной обработки. Также было обнаружено значительное количество минералов и минеральных солей и отсутствие микроорганизмов [23,24]. Ежегодно реализуется не более 70-80% получаемой барды, что усложняет экологию.[22] В целях решения вопроса утилизации и повторного применения отходов спиртовой промышленности – барды, возможно применять послеспиртовую барду в качестве активной добавки к бетону, оказывающую на бетонную смесь разжижающее и пластифицирующее действие [25].

Таким образом, становится очевидной важность исследования возможных путей расширения конверсии барды как ценного вторичного продукта, в частности, в качестве добавки в бетонные смеси, обеспечивающей улучшения характеристик данных смесей [26-32].

В ходе научных изысканий по данному вопросу проводились исследования по вопросу оптимальной массы добавки послеспиртовой барды в бетон. На основании исследований [22] было выявлено, что добавка 0,1 - 0,15% от массы вяжущего послеспиртовой барды почти в 2 раза увеличила подвижность бетонной смеси и на 10 - 15% увеличила прочность бетона. В исследованиях показано[33], что оптимальная доза сухой барды для бетона в количестве 0,4 % от массы цемента позволяет снизить количество воды затворения и вызвать заметное увеличение прочности на сжатие, изгиб и раскалывание. Разночтения в по-

казаниях обусловлены, в первую очередь, тем, что химический состав барды может варьироваться в зависимости от используемой расы дрожжей, исходного сырья и его ферментативной обработки. Следует отметить, что ионный состав и состав органических примесей барды исследован недостаточно, в этой связи, более детальное его изучение обладает особой актуальностью и представляет несомненный научно-практический интерес [8].

Дополнительно необходимо отметить следующие изменения характеристик бетонной смеси, вызванных добавлением в нее барды:

- сроки схватывания цементного теста увеличиваются за счет увеличения добавления сухой барды;

- для цементного раствора прочность на сжатие увеличивается при увеличении сухой барды до 0,2%, затем снижается при увеличении содержания добавки;

- добавка в бетон послеспиртовой барды оказывает высокое водоредуцирующее действие;

- время схватывания бетона увеличивается по мере увеличения дозы сухой барды [33].

Также было установлено, что обезвоженная послеспиртовая барда обеспечивает более высокие характеристики, чем барда жидкой консистенции [22].

Установлено, что содержание физико-химических компонентов барды существенно различаются [23]. Также выявлено, что зерновая послеспиртовая барда, полученная из сырья средней полосы России, содержит 6-8 % сухих веществ, которые включают 26-28 % белка, 13-14 % клетчатки, 6,0-7,5 % жира, 40,0-50,0 % безазотистых экстрактивных веществ, 7,6-7,8 % минеральных веществ [34]. Необходимо также отметить, что при добавлении спиртовой барды в бетонную смесь возникает проблема изменения рН в сторону повышения кислотности [35]. Показатель рН является важной характеристикой бетона, определяющей его защитные свойства по отношению к арматуре и стабильное состояние минералов цементного камня при воздействии на него воды, углекислого газа и перепадов температур [11, 12]. Изменение показателя рН поро-

вой влаги и состава цементного камня ведет к возможности окисления арматуры и деградации бетона. [9-14] Дальнейшее снижение pH сопровождается понижением прочности за счет размораживания поверхностных слоев цементного камня, насыщенного водой, и постепенным появлением микротрещин, способствуя облегчению карбонизации, вымыванию и вымораживанию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaO . Наступает момент, когда CO_2 начинает взаимодействовать непосредственно с гидратированными минералами цементного клинкера, определяющими прочностные свойства цементного камня и его адгезию к заполнителю [13, 14]. Этот процесс катализируется присутствием воды, как и в случае карбонизации кристаллической гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Одним из технических путей решения является способ, при котором кислотность барды нейтрализуют путем введения в нее негашеной извести в количестве 10-15% от общего объема барды [16].

Существует также альтернативный способ приготовления модификатора бетона, учитывающий повышенную кислотность спиртовой барды. Концентрат спиртовой барды обрабатывают поташом путем его добавления, при этом pH полученной суспензии составляет не меньше восьми. Далее обработанный концентрат спиртовой барды смешивают с водоредуцирующим веществом. Вышеизложенное приводит к получению уже изученного эффекта – изменяются подвижность и прочность при твердении бетонных смесей. В результате достигается снижение затрат при утилизации отходов спиртовой промышленности и производстве бетона и железобетона, ускорение процесса нейтрализации барды, улучшение экологической составляющей при производстве модификатора в бетона [15]. Показано, что наиболее эффективным ускорителем, обеспечивающим твердение бетона при обычных температурах и применение в производственных условиях, является поташ, который обеспечивает в 1 суточном возрасте нормального твердения наибольший коэффициент ускорения набора прочности бетона [37]. Бетонные смеси с поташом характеризуются весьма короткими сроками загустевания, мало зависящими от температуры (начало – 0,1-2 ч, конец – 0,2-4 ч). Ускорение твердения бетона вызывается тем, что поташ,

изменяя растворимость силикатных составляющих цемента, образует с продуктами его гидратации двойные или основные соли. Кристаллизация солей происходит с увеличением объема и может привести к разрушению этих зон, поэтому поташ является опасной добавкой [38]. В результате этого взаимодействия в бетоне появляются внутренние напряжения, которые могут превзойти по величине прочность на растяжение заполнителя или цементного камня и вызвать появление микро- и макротрещин вплоть до разрушения конструкции.

Таким образом, встает вопрос разработки комплексной добавки, позволяющей использовать барду в качестве добавки в бетонную смесь в целях увеличения ее прочности, удобоукладываемости, а также обеспечивающей экономическую целесообразность подобного использования отхода спиртовой промышленности.

Заключение. В заключение необходимо отметить, что решение проблемы ресурсосбережения при производстве бетона, а также возможность применения ресурсосберегающих технологий, переработки отходов и использование их в качестве сырьевых ресурсов остается актуальным и на сегодняшний день. [37, 39-42]. Об этом можно судить по публикациям, последних лет, посвященных изучению возможности использования в качестве добавок-модификаторов отходов, в том числе, спиртовой промышленности, а также повышения долговечности бетона [8, 26-32]. Одним из таких отходов является описанная в настоящей статье барда. Российскими и зарубежными исследователями отмечено положительное влияние этой добавки на формирование структуры, набор прочности и долговечность бетонов [8, 22, 33]. Однако механизм действия полиспиртовой барды в составе комплексной добавки, включающей данный отход, на долговечность бетона недостаточно изучен и требует дополнительных исследований, особенно в части влияния на основные характеристики бетона: прочность, морозостойкость, сроки схватывания и твердения смеси, а также зависимости изменения характеристик бетона от исходного сырья и экономической целесообразности применения данной добавки.

Список литературы

1. Комарова А.В. Развитие строительной отрасли на современном этапе. Экономика и управление народным хозяйством: строительство. Экономика нового мира: науч. журн. Том 5. № 3 (Вып. 18). / 2020. С. 28 – 38
2. Стецюнич Ю.Н. Трансформация рынка ипотеки в условиях цифровой экономики // Профессиональное образование, наука и инновации в XXI в.: сб. тр. XII С.-Петербур. конгресса. – 2018. – С. 228–229.
3. Ильина А. Д. Рециклинг отходов производства бетонных и растворных смесей / А. Д. Ильина, К. Ш. Машарипова, Е. С. Герасимова. – Текст: электронный // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика: материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной памяти профессора Данилова Н. И. (1945–2015) – Даниловских чтений (Екатеринбург, 09–13 декабря 2019 г.). – Екатеринбург: УрФУ, 2019. – С. 461-464.
4. Цементное обозрение - 12/2023 <https://soyuzcem.ru/analytics/>
5. В 2022 г продажи готовых добавок для бетонов в России выросли на 5,4% и составили 171 тыс т. BUSINESSSTAT, 13.12.2023 [https:// marketing.rbc.ru/articles/14508/](https://marketing.rbc.ru/articles/14508/)
6. Анализ рынка готовых добавок для бетонов в России в 2018-2022 гг, прогноз на 2023-2027 гг в условиях санкций // BUSINESSSTAT 13.12.2023. с.75
7. Н.В. Шелехова, О.Б Рудаков, К.К. Полянский, В.Т. Перцев, А.Р. Чогут. Хроматографическое изучение химического состава фугата барды в поиске путей его конверсии //
8. Ободович А.Н., Сидоренко В.В. Барда спиртовых заводов – ценный отход для производства кормовых дрожжей и бетона. // Журнал КЕРАМИКА: наука и жизнь. 2015 декабрь. С. 15 – 19
9. Васильев А.А. Определение прочности бетона длительно эксплуатирующихся железобетонных конструкций методами РН - и карбометрии // Вестник

Белорусского государственного университета транспорта. Наука и транспорт. 2004. С. 21 – 24

10. Алексеев С.Н., Розенталь Н.К. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде. – М.: Стройиздат, 1978. – 205 с.

11. Кудрявцев И.А., Беспалова М.В., Васильев А.А. Диагностика, эксплуатация и ремонт зданий и сооружений: Пособие по спец. «Технический надзор». – Гомель: БелГУТ, 2003. – 228 с.

12. Карнаухова Л.Н., Петров-Денисов В.Г. Исследование физико-химических процессов и закономерностей массопереноса при коррозии цементного камня в кислых средах: Сб. научных трудов НИЖБ. – М., 1984. – С. 82–98.

13. Алексеев С.Н., Иванов Ф.И., Модры С., Шисль П. Долговечность железобетона в агрессивных средах. – М.: Стройиздат, 1990. – 303 с.

14. Кудрявцев И.А., Богданов В.П. Исследование состояния эксплуатируемых железобетонных конструкций // Эффективные строительные материалы, конструкции и технологии: Сб. трудов междунар. науч.-практ. конф. Минск, 2000. – С. 352.

15. Чекоев В.А., Гаппоев Т.Т., Бекузарова С.А., Кудзиева С.Б. Способ нейтрализации кислотности послеспиртовой барды // Патент 2371473 27.10.2009.

16. Шитиков Е.С. Способ приготовления пластификаторов к бетонам из спиртовой барды. российский патент 2005 года RU 2243950 С1.

17. Стецюнич Ю.Н. Трансформация рынка ипотеки в условиях цифровой экономики // Профессиональное образование, наука и инновации в XXI в.: сб. тр. XII С.-Петербур. конгресса. – 2018. – С. 228–229.

18. Леденев В.П. – Переработка барды: опыт, реальность, перспективы // Ликероводочное производство и виноделие. 2008, №7(103) – С.8-11.

19. Ненайденко Г.Н. – Примерные рекомендации по использованию послеспиртовой барды в качестве органического удобрения. Иваново, 2007. - 48 с.

20. Ненайденко Г.Н., Журба О.С., Шереверов В.Д. – Послеспиртовая барда в качестве органического удобрения // Ликероводочное производство и виноделие. 2008, №7(103). – С. 12-15.

21. Ободович А.Н., Сидоренко В.В. Барда спиртовых заводов – ценный отход для производства кормовых дрожжей и бетона. // Журнал КЕРАМИКА: наука и жизнь. 2015 декабрь. С. 15 – 19

22. Ahmed O., Abdel Moneim E. Sulieman, Sirelkhatim B. Elhardallou Physicochemical, Chemical and Microbiological Characteristics of Vinasse, A By-product from Ethanol Industry // American Journal of Biochemistry and Biotechnology 3(3):80-83.

23. A.P. Marianol, S.H.R. Crivelaro, D. D. De Angelis and D.MBonotto (2006). «Use of Vinasse, an Ethanol Distillery Waste, as Anamendment to Bioremediation of Diesel oil contaminated Soils» Interamerican Confederation of Chemical Engineering (IACCHE).

24. Сытник Н.И., Андрианова Г.С. Бетонная смесь; опубл. в Бюл. – №33. – 1975. А.с. СССР № 485377.

25. Иноземцева С.Н., Евдокимов Н.С., Коншу А.В. К вопросу создания питательной среды на основе послеспиртовой барды для уменьшения экологической нагрузки//В сборнике: Безопасность городской среды. Материалы VII Международной научно-практической конференции. Минобрнаука России, ОмГТУ. Под общей редакцией Е. Ю. Тюменцевой. 2020. С. 123-127. DOI: 10.25741/2413-287X-2020-09-3-116

26. Богданов Н.И. Способ и устройство для культивирования микроводорослей с использованием фугатапослеспиртовой барды//Патент RU № 2786987 С1. Опубликовано: 27.12.2022 Бюл. № 36.

27. Данилов В.А. Способ переработки послеспиртовой барды// Патент RU № 2556122 С1. Опубликовано: 10.07.2015 Бюл. № 19.

28. Кайшева Н.Ш., Кайшев А.Ш., Ларский М.В. Послеспиртовая кукурузная барда как фармацевтический источник получения азотосодержащих бетаи-

нов// Химико-фармацевтический журнал. 2022. № 2.С.42-49.DOI: 10.30906/0023-1134-2022-56-2-42-49.

29. Кайшева Н.Ш., Кайшев А.Ш., Микелов В.А., Сергеева Е.О., Калашникова С.А. Способ получения лекарственных средств азотосодержащих бетаинов гидрохлоридов на основе послеспиртовой кукурузной барды// Патент RU № 2736186 С1. Опубликовано: Опубликовано: 12.11.2020 Бюл. № 32.

30. Богданов Н.И. Способ культивирования планктонной хлореллы//Патент RU № 2685955 С1. Опубликовано: 23.04.2019 Бюл. № 12.

31. Дзагуров Б.А., Фардзинова О.А., Калоев С.А. Применение бетонитов в качестве связующего материала при производстве гранул из сухой послеспиртовой барды//Эффективное животноводство. 2018. № 4 (143). С. 76-77.

32. A. Megahed Ahmed , A.A Mohamed, A.E. Mahmoud Uses Of Dry Vinasse As A Friendly Environmental Material To Improve Properties Of Cement Mortar And Concrete // JES Journal of Engineering Sciences 48(2):396-405

33. Кузнецов И.Н. Комплексная микробиологическая переработка послеспиртовой барды с получением белоксодержащего кормового продукта // 2013 г.

34. Висновская Г.Л. и др. «Очистка этилового спирта от серосодержащих примесей в процессе брагоректификации». Журнал «Ферментативная и спиртовая промышленность», 1975 г. С.21-23.

35. ГОСТ 10690-73 «Калий углекислый технический (поташ)».

36. Бутакова М.Д. Бетоны ускоренного твердения с комплексной полифункциональной добавкой // 2000.

37. Сальников Н.С., Иванов Ф.М. Коррозионное разрушение бетонов, содержащих большие добавки поташ// Бетон и железобетон. 1971. -№ 10.-с. 17-19.

38. Улицкий В.А. и др. Схематическое представление концептуальных основ переработки отходов// Ресурсосберегающие процессы, оборудование, материалы: Межотраслевой научно-технический сборник. ВИМИ. 1995. Вып. 1. 81 с.

39. Хасанова В.К., Шильникова Н.В. Проблема утилизации промышленных отходов в России на современном этапе её развития. Вестник Казанского технологического университета. / 2012 с. 76 -78.

40. Указ Президента Российской Федерации от 19.04.2017 № 176 «О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года».

41. План мероприятий по реализации Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года, утв. распоряжением Правительства Российской Федерации от 29 мая 2019 г. № 1124-р.

References

1. Komarova A.V. Development of the construction industry at the present stage. Economics and management of the national economy: construction. Economics of the new world: scientific. magazine Volume 5. No. 3 (Issue 18). / 2020 p. 28 – 38

2. Stetsyunich Yu.N. Transformation of the mortgage market in the digital economy // Professional education, science and innovation in the 21st century: collection. tr. XII St. Petersburg Congress – 2018. – pp. 228–229.

3. Ilyina A. D. Recycling waste from the production of concrete and mortar mixtures / A. D. Ilyina, K. Sh. Masharipova, E. S. Gerasimova. – Text: electronic // Energy and resource saving. Energy supply. Non-traditional and renewable energy sources. Nuclear energy: materials of the International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduate Students and Young Scientists, dedicated to the memory of Professor N. I. Danilov (1945–2015) - Danilov Readings (Ekaterinburg, December 09–13, 2019). - Ekaterinburg: UrFU, 2019. - P. 461-464.

4. Cement Review - 12/2023 <https://soyuzcem.ru/analytics/>

5. In 2022, sales of ready-made additives for concrete in Russia increased by 5.4% and amounted to 171 thousand tons. BUSINESSSTAT, 12/13/2023 <https://marketing.rbc.ru/articles/14508/>

6. Analysis of the market for ready-made additives for concrete in Russia in 2018-2022, forecast for 2023-2027 under sanctions // *BUSINESSTAT* 12/13/2023. p.75.
7. N.V. Shelekhova, O.B. Rudakov, K.K. Polyansky, V.T. Pertsev, A.R. Chogut. Chromatographic study of the chemical composition of stillage centrate in search of ways for its conversion //
8. Obodovich A.N., Sidorenko V.V. Stillage from distilleries is a valuable waste for the production of feed yeast and concrete. // *Magazine CERAMICS: science and life*. 2015 December p. 15 – 19
9. Vasiliev A.A. Determination of the strength of concrete of long-term reinforced concrete structures using PH and carbometry methods // *Bulletin of the Belarusian State University of Transport. Science and transport*. 2004 p. 21 – 24
10. Alekseev S.N., Rosenthal N.K. Corrosion resistance of reinforced concrete structures in an aggressive industrial environment. – M.: Stroyizdat, 1978. – 205 p.
11. Kudryavtsev I.A., Bepalova M.V., Vasilyev A.A. Diagnostics, operation and repair of buildings and structures: A manual for specialists. «Technical Supervision». – Gomel: BelSUT, 2003. – 228 p.
12. Karnaukhova L.N., Petrov-Denisov V.G. Study of physical and chemical processes and patterns of mass transfer during corrosion of cement stone in acidic environments: *Coll. scientific works of NIZHB*. – M., 1984. – P. 82–98.
13. Alekseev S.N., Ivanov F.I., Modry S., Shisl P. Durability of reinforced concrete in aggressive environments. – M.: Stroyizdat, 1990. – 303 p.
14. Kudryavtsev I.A., Bogdanov V.P. Study of the state of exploited reinforced concrete structures // *Effective construction materials, structures and technologies: Coll. works international scientific-practical conf. Minsk, 2000*. – P. 352.
15. Chekoev V.A., Gappoev T.T. , Bekuzarova S.A. , Kudzieva S.B. Method for neutralizing the acidity of post-alcohol stillage // *Patent 2371473 10/27/2009*
16. Shitikov E.S. A method for preparing plasticizers for concrete from alcohol stillage. Russian patent 2005 RU 2243950 C1.

17. Stetsyunich Yu.N. Transformation of the mortgage market in the digital economy // Professional education, science and innovation in the 21st century: collection. tr. XII St. Petersburg Congress – 2018. – pp. 228–229.
18. Ledenev V.P. – Processing stillage: experience, reality, prospects // Distillery production and winemaking. 2008, No. 7(103) – p.8-11.
19. Nenaidenko G.N. – Approximate recommendations for the use of post-alcohol stillage as an organic fertilizer. Ivanovo, 2007. - 48 p.
20. Nenaidenko G.N., Zhurba O.S., Shereverov V.D. – Post-alcohol stillage as an organic fertilizer // Distillery production and winemaking. 2008, No. 7(103). – pp. 12-15.
21. Obodovich A.N., Sidorenko V.V. Stillage from distilleries is a valuable waste for the production of feed yeast and concrete. // Magazine CERAMICS: science and life. 2015 December p. 15 – 19
22. Ahmed O., Abdel Moneim E. Sulieman, Sirelkhatim B. Elhardallou Physicochemical, Chemical and Microbiological Characteristics of Vinasse, A By-product from Ethanol Industry // American Journal of Biochemistry and Biotechnology 3(3):80-83
23. A.P. Marianol, S.H.R. Crivelaro, D. D. De Angelis and D. M Bonotto (2006). «Use of Vinasse, an Ethanol Distillery Waste, as An amendment to Bioremediation of Diesel oil contaminated Soils» Interamerican Confederation of Chemical Engineering (IACCHE)
24. Sytnik N.I., Andrianova G.S. Concrete mixture; publ. in Bull. – No. 33. – 1975. A.s. USSR No. 485377.
25. Inozemtseva S.N., Evdokimov N.S., Konshu A.V. On the issue of creating a nutrient medium based on post-alcohol stillage to reduce the environmental load // In the collection: Safety of the urban environment. Materials of the VII International Scientific and Practical Conference. Ministry of Education and Science of Russia, Omsk State Technical University. Under the general editorship of E. Yu. Tyumentseva. 2020. pp. 123-127. DOI: 10.25741/2413-287X-2020-09-3-116

26. Bogdanov N.I. Method and device for cultivating microalgae using distillery stillage centrate // RU Patent No. 2786987 C1. Published: 12/27/2022 Bulletin. No. 36.
27. Danilov V.A. Method for processing post-alcohol stillage // Patent RU No. 2556122 C1. Published: July 10, 2015 Bulletin. No. 19.
28. Kaisheva N.Sh., Kaishev A.Sh., Larsky M.V. Post-alcoholic corn stillage as a pharmaceutical source for obtaining nitrogen-containing betaines // Chemical and Pharmaceutical Journal. 2022. No. 2. P.42-49. DOI: 10.30906/0023-1134-2022-56-2-42-49
29. Kaisheva N.Sh., Kaishev A.Sh., Mikelov V.A., Sergeeva E.O., Kalashnikova S.A. Method for producing drugs containing nitrogen-containing betaine hydrochlorides based on post-alcoholic corn stillage // Patent RU No. 2736186 C1. Published: 11/12/2020 Bulletin. No. 32.
30. Bogdanov N.I. Method for cultivating planktonic chlorella // Patent RU No. 2685955 C1. Published: 04/23/2019 Bulletin. No. 12.
31. Dzagurov B.A., Fardzinova O.A., Kalojev S.A. The use of bentonites as a binding material in the production of granules from dry post-alcohol stillage // Effective animal husbandry. 2018. No. 4 (143). pp. 76-77.
32. A. Megahed Ahmed, A. A Mohamed, A. E. Mahmoud Uses Of Dry Vinasse As A Friendly Environmental Material To Improve Properties Of Cement Mortar And Concrete // JES Journal of Engineering Sciences 48(2):396-405
33. Kuznetsov I.N. Complex microbiological processing of post-alcohol stillage to produce a protein-containing feed product // 2013
34. Visnovskaya G.L. and others. "Purification of ethyl alcohol from sulfur-containing impurities during the process of distillation." Journal of the Enzyme and Alcohol Industry, 1975, pp. 21-23
35. GOST 10690-73 "Technical potassium carbonate (potash)"
36. Butakova M.D. Accelerated hardening concretes with complex multifunctional additive // 2000

37. Salnikov N.S., Ivanov F.M. Corrosive destruction of concrete containing large potash additives // Concrete and reinforced concrete. 1971. -No. 10.-p. 17-19.

38. Ulitsky V.A. and others. Schematic representation of the conceptual foundations of waste processing // Resource-saving processes, equipment, materials: Interindustry scientific and technical collection. VIMI. 1995. Issue. 1. 81 p.

39. Khasanova V.K., Shilnikova N.V. The problem of recycling industrial waste in Russia at the present stage of its development. Bulletin of Kazan Technological University. / 2012 p. 76 -78

40. Decree of the President of the Russian Federation dated April 19, 2017 No. 176 «On the Strategy for Environmental Safety of the Russian Federation for the period until 2025».

41. Action plan for the implementation of the Environmental Safety Strategy of the Russian Federation for the period until 2025, approved. by order of the Government of the Russian Federation of May 29, 2019 No. 1124-r

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

Чогут Андрей Ричардасович – аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Шелехова Наталия Викторовна – д-р техн. наук, заведующая лабораторией хроматографии Всероссийского научно-исследовательского института пищевой биотехнологии

УДК 691.2

ОЦЕНКА МОРОЗОСТОЙКОСТИ ЩЕБНЯ ИЗ ПЕСЧАНИКА

А.М. Усачев, А.А. Сиденко*

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

**Адрес для переписки: Усачев Александр Михайлович,*

E-mail: ausachev@cchgeu.ru

В статье подробно описана методика определения морозостойкости щебня методом многократного попеременного замораживания и оттаивания, а также ускоренным методом путем погружения материала в раствор сульфата натрия и последующим высушиванием. Проведено исследование морозостойкости щебня из песчаника ускоренным способом, а также выполнена оценка данного показателя для щебня Обуховского (Тульская область) и Апанасовского (Ростовская область) месторождений. Полученные экспериментальные данные показали, что песчаник обладает высокими показателями и может быть использован в качестве крупного заполнителя в бетонных и железобетонных конструкциях, не подверженных многократному замораживанию и оттаиванию, а также применяться при возведении временных дорог и строений, для которых долгосрочная устойчивость материала не является основным требованием.

Ключевые слова: *заполнители для бетона, щебень, песчаник, морозостойкость, оценка качества*

ASSESSMENT OF THE FROST RESISTANCE OF SANDSTONE RUBBLE

A.M. Usachev, A.A. Sidenko*

Voronezh State Technical University,

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

**Corresponding author: Alexander M. Usachev, E-mail: ausachev@cchgeu.ru*

The article describes in detail the method of determining the frost resistance of crushed stone by repeated alternate freezing and thawing, as well as by an accelerated method by immersing the material in a solution of sodium sulfate and subsequent drying. A study of the frost resistance of crushed sandstone in an accelerated manner was carried out, and an assessment of this indicator was performed for crushed stone from Obukhov (Tula region) and Apanasovsky (Rostov region) deposits. The experimental data obtained showed that sandstone has high performance and can be used as a large aggregate in concrete and reinforced concrete structures that are not subject to repeated freezing and thawing, as well as used in the construction of temporary roads and buildings for which the long-term stability of the material is not a basic requirement.

Keywords: aggregates for concrete, crushed stone, sandstone, frost resistance, quality assessment

Введение. С каждым годом все быстрее происходит расширение сырьевой базы каменных материалов, пригодных для применения в качестве щебня для строительных работ, так как реализация строительства неизбежно порождает опережающий рост спроса на крупный заполнитель. Наиболее распространенным крупным заполнителем является самый прочный вид щебня – гранитный. Но существует множество материалов, которые могут служить альтернативой данному щебню.

При выборе щебня необходимо учитывать основные показатели, определяющие его качество, а именно дробимость, истираемость и морозостойкость. Оценка морозостойкости щебня является важным аспектом при выборе материала для строительных работ в условиях холодного климата. Данный параметр

характеризует способность материала противостоять разрушению структуры и потере в массе, вызванными повторяющимися циклами замораживания и оттаивания [1, 2].

Экспериментальная часть

Морозостойкость можно определить методом прямого замораживания аналитической пробы щебня. Испытуемый материал одной фракции заливают водой, имеющей температуру 20 ± 5 °С. Через 48 ч сливают воду из сосуда, помещают щебень в морозильную камеру и доводят температуру до минус 18 ± 2 °С. Продолжительность цикла замораживания щебня в камере составляет 4 ч. После этого сосуд с материалом помещают в ванну с проточной или сменяемой водой с температурой 20 ± 5 °С и выдерживают в ней при этой температуре до полного оттаивания щебня не менее 2 ч. Далее циклы испытания повторяют.

После 15, 25 и каждых последующих 25 циклов попеременного замораживания и оттаивания аналитическую пробу высушивают до постоянной массы, просеивают через контрольное сито и определяют потерю массы. Если потеря в массе превысила допускаемый предел, испытание прекращают [3].

Существует ускоренный метод определения морозостойкости щебня. Данный метод используется с целью уменьшения трудозатрат и сокращения длительности испытаний.

При определении морозостойкости ускоренным способом приготавливают пробу щебня следующим образом: щебень просеивают на фракции и испытывают отдельно. Берут две аналитические пробы, масса которых зависит от испытываемой фракции щебня (табл. 1).

Таблица 1

Масса аналитической пробы щебня в зависимости от фракции

Масса пробы, кг, не менее	Фракция щебня, мм
1,0	от 5 до 10
1,5	св. 10 до 20 мм
2,5	св. 20 до 40
5,0	св. 40 до 70(80)

Пробу заполнителя засыпают в сосуд слоем, не превышающим наибольший размер зерен. В сосуд наливают раствор сульфата натрия до полного покрытия щебня и выдерживают 20 ч.

Раствор сульфата натрия готовят следующим образом: 200...300 г безводной соли сульфата натрия (или 700...1000 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$), растворяют в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. Затем охлаждают раствор до комнатной температуры, заливают в стеклянный сосуд, закрывают пробкой и оставляют на 2 суток, а затем используют.

После насыщения пробы заполнителя раствором сульфата натрия раствор сливают, образец высушивают в сушильном шкафу в течение 4 ч при температуре $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Затем образец остужают и вновь заливают раствором сульфата натрия, в котором выдерживают 4 ч. С такой последовательностью опыт проводят параллельно с двумя пробами щебня.

После 3, 5, 10 и 15 циклов мерную пробу щебня промывают водой для удаления сульфата натрия, затем высушивают до постоянной массы и просеивают через контрольное сито. Остаток на сите взвешивают и потерю в массе ΔM вычисляют с точностью до 0,1 % по формуле

$$\Delta M = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \cdot 100\%,$$

где M_1 – масса мерной пробы до испытания, г; M_2 – масса остатка на сите с размером ячеек d после определенного цикла испытания, г.

За результат испытания принимается среднеарифметическое значение двух параллельных испытаний. Расхождение результатов не должно превышать 1%, в противном случае испытание необходимо повторить [3].

Сульфатный метод основан на том, что при высушивании щебня, насыщенного раствором сульфата натрия, в его порах образуются кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$, которые, срастаясь, увеличиваются в объеме, и за счет внутренних напряжений разрушается структура материала. Разрушительное дей-

ствие кристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ значительно выше, чем действие льда, и поэтому при сульфатном методе испытаний срок определения морозостойкости щебня существенно сокращается.

Один цикл ускоренного способа определения морозостойкости равен 5 и более циклам метода замораживания и оттаивания, что отражено в табл. 2 [3].

Таблица 2

Зависимость марки по морозостойкости от вида испытания и потери массы

Вид испытания	Марка по морозостойкости щебня и гравия							
	F15	F25	F50	F100	F150	F200	F300	F400
Замораживание – оттаивание:								
число циклов	15	25	50	100	150	200	300	400
потеря массы после испытания, %, не более	10	10	5	5	5	5	5	5
Насыщение в растворе сернистого натрия – высушивание:								
число циклов	3	5	10	10	15	15	15	15
потеря массы после испытания, %, не более	10	10	10	5	5	3	2	1

Целью данной работы является оценка показателей морозостойкости щебня из песчаника Обуховского (Тульская обл.) и Апанасовского (Ростовская обл.) месторождений, определенных ускоренным методом, и сравнение результатов с гранитным щебнем.

Все испытания щебня проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 8269.0-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний», а также ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия» [3, 4].

Результаты и их обсуждение

В предыдущей работе [5] нами были определены такие показатели щебня, как зерновой состав, содержание в щебне зерен слабых пород, пылевидных, илистых и глинистых частиц, насыпная плотность, дробимость, истираемость. Результаты представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Содержание разного вида примесей в пробах щебня из песчаника и гранита

Наименование показателя	Щебень песчаник (серый)	Щебень песчаник (рыжий)	Гранитный щебень
Содержание зерен пластинчатой и игловатой формы, %	14,2 (2 группа)	18,0 (3 группа)	22,2 (3 группа)
Содержание пылевидных, илистых и глинистых частиц, %	0,98	0,4	1,0
Содержание глины в комках, %	0,0	0,0	0,0
Содержание зерен слабых пород, %	0,3	0,3	0,0

Таблица 4

Основные показатели щебня из песчаника и гранита

Вид щебня	Наименование показателя		
	Насыпная плотность, т/м ³	Марка щебня по дробимости	Марка щебня по истираемости
Песчаник (серый)	1,44	1200	И ₁
Песчаник (рыжий)	1,37	1000	И ₁
Гранит	1,39	1400	И ₁

Анализируя данные таблиц, был сделан вывод, что щебень из песчаника обладает качествами, не уступающими гранитному щебню [5].

Но вопрос, можно ли его использовать как альтернативу, остался открытым, поскольку не были известны показатели морозостойкости песчаника.

Исследуя морозостойкости песчаников, выяснилось, что показатели данного параметра в паспортах качества оказались выше фактических результатов. Нами было определено, что после 15 циклов насыщения образца в растворе сульфата натрия и последующем высушивании при температуре $110 \pm 5^\circ\text{C}$ потеря массы после испытания составила более 5% у песчаников обоих месторождений, что соответствует марке по морозостойкости F100. Сравнивая данные результаты с показателями гранитного щебня Павловского месторождения Воронежской области, был сделан вывод о том, что песчаник значительно уступает граниту, поскольку у последнего марка по морозостойкости составляет F300.

Заключение. Совокупность полученных результатов исследований и испытаний щебня из песчаника Обуховского и Апанасовского месторождений позволяет сделать заключение, что он обладает высокими качествами - прочностью и устойчивостью к нагрузкам, благодаря своей структуре и составу. Но, ввиду низкой морозостойкости, определенной сульфатным методом, данный песчаник может быть использован в качестве крупного заполнителя в бетонных и железобетонных конструкциях, не подверженных многократному замораживанию и оттаиванию, а также может применяться в ландшафтном дизайне, при возведении временных дорог и строений, для которых долгосрочная устойчивость материала не является основным требованием.

Список литературы

1. Микульский В. Г. Строительные материалы (Материаловедение. Строительные материалы) / В. Г. Микульский.– Москва: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2004. – 536 с.
2. Горбунов Г. И. Основы строительного материаловедения (состав, химические связи, структура и свойства строительных материалов) / Г. И. Горбунов. – Москва : АСВ, 2002. – 167 с.
3. ГОСТ 8269.0-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний: дата введения 1998.01.07. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 50 с.
- 4.ГОСТ 8267-93. Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия: дата введения 1995.01.01. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 13 с.
5. Усачев А.М., Сиденко А.А. Изучение основных свойств щебня из песчаника и оценка его качества / А.М. Усачев // Химия, физика и механика материалов. – 2023. - №2. – с. 89-98. – ISSN 2949-3722.

6. Langer W. H. Construction Materials: Crushed Stone, Sand, and Gravel / W. H. Langer. – Encyclopedia of Materials: Science and Technology, ISBN: 978-0-08-043152-9, 2001. - p. 1537-1545.

References

1. Mikulskiy V. G. Building materials (Materials Science. Building materials) / V. G. Mikulsky. - Moscow : Publishing House of the Association of Construction Universities, 2004. - 536 p.

2. Gorbunov G. I. Fundamentals of building materials science (composition, chemical bonds, structure and properties of building materials) / G. I. Gorbunov. — Moscow : DIA, 2002. – 167 p.

3. GOST 8269.0-97. Crushed stone and gravel from dense rocks and industrial waste for construction work. Methods of physical and mechanical tests: date of introduction 1998.01.07. – Moscow : Standartinform, 2018. – 50 p.

4. GOST 8267-93. Crushed stone and gravel from dense rocks for construction work. Technical conditions: date of introduction 1995.01.01. – Moscow: Standartinform, 2018. – 13 p.

5. Usachev A.M., Sidenko A.A. The study of the basic properties of crushed stone from sandstone and assessment of its quality / A.M. Usachev // Chemistry, physics and mechanics of materials. – 2023. - No.2. – pp. 89-98. – ISSN 2949-3722.

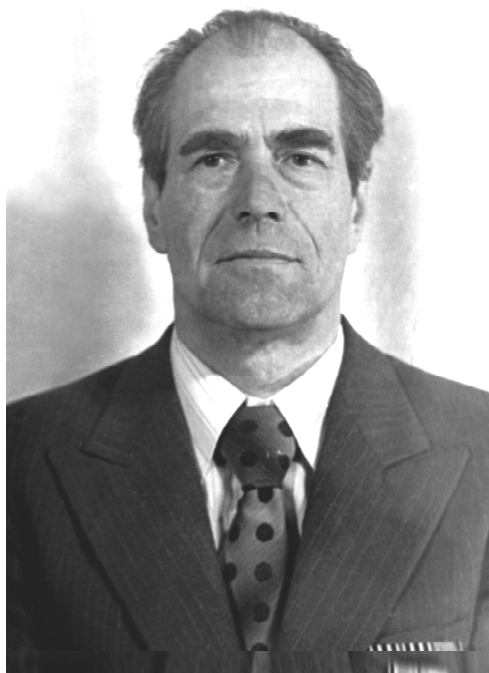
6. Langer W. H. Construction Materials: Crushed Stone, Sand, and Gravel / W. H. Langer. – Encyclopedia of Materials: Science and Technology, ISBN: 978-0-08-043152-9, 2001. - p. 1537-1545.

Усачев Александр Михайлович – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Сиденко Александра Алексеевна – студент группы БТТ-201 факультета инженерных систем и сооружений Воронежского государственного технического университета

ПЕРСОНАЛИИ

**К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
ФЕДИНА АЛЕКСАНДРА АНДРЕЕВИЧА**



07.06.1924 г. – 01.03.2010 г.

7 июня 2024 г. исполняется 100 лет со дня рождения Александра Андреевича Федина – крупного ученого-материаловеда и педагога, инициатора создания технологии отечественного газосиликата и промышленного производства этого уникального строительного материала в нашей стране.

А.А. Федин родился в 1924 г. в селе Горницы Рязанской области. В 1930 г. семья переехала в Москву. В 1941 г. А.А. Федин окончил среднюю школу, а вскоре началась война. По путевке комсомола А.А. Федин окончил курсы радиотелеграфистов и 12 августа 1942 г. был призван на военную службу. Присягу принял 7 ноября этого же года в 137 батальоне связи. Воевал на Брянском фронте, был радистом армейской радиостанции. Военскую специальность

освоил в совершенстве. В феврале 1944 г. А.А. Федин был тяжело ранен, демобилизован и возвратился домой.

Осенью 1944 г. А.А. Федин поступил учиться на только что созданный строительно-технологический факультет Московского инженерно-строительного института (МИСИ). На занятия ходил с палочкой, но учился жадно, с азартом, сессии сдавал на «отлично». В 1949 г. А.А. Федин с отличием окончил МИСИ, получив специальность инженера-строителя-технолога. В 1952 году А.А. Федин поступил в аспирантуру МИСИ. Его научным руководителем стал академик Академии строительства и архитектуры СССР, лауреат Ленинской премии, профессор Александр Васильевич Волженский, дружбе с которым он остался верен навсегда.

В 1956 году после успешной защиты кандидатской диссертации был направлен на преподавательскую работу в Воронежский инженерно-строительный институт (ВИСИ, ВГАСА, ВГАСУ, ныне – ВГТУ).

Направление А.А. Фебина в ВИСИ было не случайным. К этому времени в Воронежском вузе на кафедре «Технология вяжущих веществ и бетонов» под руководством профессора Василия Васильевича Помазкова сформировалась современная материаловедческая научная школа, ориентированная на физико-химические представления процессов формирования микро- и макроструктуры бетонов различного назначения. При кафедре была создана Проблемная лаборатория силикатных материалов и конструкций, которая располагала самым современным оборудованием по выполнению химических, петрографических, дифференциально-термических, рентгенографических, электронно-микроскопических исследований.

По прибытию в Воронеж Александр Андреевич обратился к руководству треста «Воронеж железобетон» с предложением начать производство газосиликатных стеновых блоков для жилищного строительства. Предлагаемая идея была принята к исполнению и уже в 1958 г. началось производство газосиликатных блоков плотностью 700 кг/м^3 , а в 1959 г. был построен первый в Воронеже 4-х этажный дом со стенами из газосиликатных блоков.

С 1964 г. в Воронеже началось строительство крупнопанельных домов из газосиликата и, таким образом, и Воронеж, и ВИСИ заняли передовые позиции в СССР как по научному обоснованию, так и по практической реализации технологии производства газосиликатных изделий. В эти годы благодаря активности А.А. Фебина наладились тесные научные и практические контакты с Таллинским научно-исследовательским институтом силикатных материалов (Эстония), Рижским политехническим институтом (Латвия), производственными предприятиями в Швеции.

Авторитет ВИСИ в Советском Союзе стал преобладающим, и благодаря этому Александру Андреевичу удалось в 1964 г. на базе ВИСИ организовать и провести Всесоюзную межвузовскую научно-техническую конференцию по силикатным материалам, в которой приняли участие большинство вузов и НИИ строительного профиля, практически все крупные ученые материаловеды, в том числе А.В. Волженский, В.И. Скрамтаев, А.В. Саталкин, П.Г. Комохов, Ю.М. Баженов, П.И. Боженков, А.К. Дворкин, Я.В. Рекитар и другие. Конференция явилась как бы стартом в массовом строительстве в СССР заводов по производству газобетонных и газосиликатных изделий, а её организатор А.А. Фебин был признан ведущим специалистом по технологии газосиликата.

Необходимо отметить и лучшие стороны А.А. Фебина как преподавателя. Человек неумной энергии, молодого задора и необыкновенного обаяния, А.А. Фебин творчески подходил к решению любой задачи, заряжал окружающих его людей безграничной уверенностью в правоте своего дела, вселял в них веру в успех. Своего молодого преподавателя студенты любили. Желающих заниматься наукой под руководством доцента А.А. Фебина было очень много. Именно эти талантливые ребята и становились впоследствии его аспирантами и единомышленниками. Многие из них посвятили свою жизнь служению науке: 12 человек стали кандидатами наук, 7 - профессорами и 1 - академиком Российской академии архитектуры и строительных наук (РААСН).

Научно-технические основы производства и применения силикатного ячеистого бетона были обобщены А.А. Фединым в докторской диссертации, которую он защитил в МИСИ в 1980 году.

В 1982 г. А.А. Федин был приглашен на работу во вновь созданный при МИСИ Центральный межведомственный институт повышения квалификации руководящих работников и специалистов строительства (ЦМИПКС, ныне ГА-СИС), директором которого стал профессор, д.т.н. Ю.М. Баженов.

А.А. Федин умер в 2010 г. Он был инвалидом Великой Отечественной войны, кавалером орденов Славы и Отечественной Войны, награжден 17 медалями и знаками отличия. Работал в Совете ветеранов – отвечал за военно-патриотическое воспитание молодежи. Он любил жизнь, любил молодежь, умел найти с ней общий язык. В Трудовой книжке А.А. Фебина указано 3 места работы и 56 поощрений и благодарностей. А.А. Федин является автором более 200 научных работ, учебных пособий и монографий, имеет 18 свидетельств на изобретения, которые внедрены в строительную практику.

Работая в г. Москве, А.А. Федин постоянно поддерживал творческие связи с коллективом Воронежского государственного архитектурно-строительного университета (ВГАСУ, ныне ВГТУ). За большой и значимый вклад в деятельность вуза в 2008 г. А.А. Федин был избран Почетным профессором ВГАСУ. В июне 2014 г. там состоялась юбилейная научно-техническая конференция, посвященная 90-летию со дня рождения А.А. Фебина.

Хочется пожелать молодому поколению, нынешним студентам и преподавателям МГСУ и ВГТУ такой же беззаветной любви к своей родине, преданности в служении выбранной профессии, оптимизма и благополучия в жизни!!!

Шмитько Е.И. – д-р техн. наук, профессор Воронежского государственного технического университета

Усачев С.М. – канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций Воронежского государственного технического университета

Вихрова Т.Н. – канд. техн. наук, доцент НИУ Московского государственного строительного университета

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 2 (41), 2024

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 08.07.2024.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 19,4. Уч.-изд. л. 15,8.
Тираж 35 экз. Заказ № 147
Цена свободная*

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

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