Синтез углеродных наномодификаторов в плазме дугового разряда и структурообразование композиционных морозостойких материалов для гражданского, дорожного и промышленного строительства

А.П. Семенов¹, Б.О.Цыренов¹, Л.А.Урханова², И.А. Семенова¹, Н.Н.Смирнягина¹, Д.Э.Дашеев¹

¹Институт физического материаловедения СО РАН

670047 Улан-Удэ, Россия

e-mail: semenov@pres.bscnet.ru; alexandersemenov@mail.ru

²Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления

670033 Улан-Удэ, Россия

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-160-167

Рассмотрен синтез углеродных наномодификаторов (УНМ) в плазме дугового разряда в атмосфере гелия. Представлены модельные и методологические основы получения композиционных морозостойких строительных материалов для гражданского, дорожного и промышленного строительства с использованием УНМ в условиях Крайнего Севера и Арктики. Особое внимание уделено управлению процессами структурообразования и, соответственно, физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками строительных материалов с использованием углеродных наномодификаторов (углеродных конденсатов (сажи), содержащей до 10-12% смеси фуллеренов C_{60} , C_{70} и фуллеритов) с целью получения строительных материалов с улучшенными деформативно-прочностными и эксплуатационными свойствами.

Введение

Общеизвестно, применение фуллеренов обеспечивает улучшение эксплуатационных характеристик транспортных средств и других специальных механизмов. Получение новых композиционных материалов электротехнического назначения, оптического и радиоэлектронного противодействия. Создание материалов и микроэлектронных изделий специального назначения. Разработка новых технологий в медицине (ранозаживляющие повязки). Фуллерены – значительный антиоксидант.

Углеродные наномодификаторы (фуллерены) характеризуются физическими свойствами: плотность 1,65-1,72 г/см³, ширина запрещенной зоны ~ 1,5-1,8 эВ, сродство к электрону 2,65 эВ, потенциал ионизации 7,61 эВ, работа выхода 4,7 эВ, диэлектрическая постоянная 4,0-4,5.

Особый интерес представляет модификация строительных материалов (бетона) [1-4] углеродными наномодификаторами (фуллереновыми смесями) при их малых дозах, с целью улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств (прочность, морозоустойчивость), создание с

уникальными свойствами новых конструкционных материалов (асфальтобетона) [5-8] для использования в строительстве инженерно-технических сооружений.

Так, модификация цементных композитов [1] путем активации воды затворения углеродными наночастицами, полученными при дуговом испарении, в наибольшей мере проявляется при концентрации фуллероидного материала в интервале 10^{-6} - 10^{-4} объемных %. В этом же диапазоне введения наномодификатора наблюдается наибольший прирост физико-механических показателей цементных композитов.

Опыт применения углеродных наномодификаторов в технологии цементных композитов показывает, что их эффект зависит от вида, используемого наномодификатора. Это связано с тем, что при различных способах и условиях получения углеродных наночастиц изменяются их форма и размеры, содержание в полученной смеси фуллеренов и углеродных нанотрубок.

Учитывая, что введение углеродных наномодификаторов приводит к

значительному эффекту улучшения основных свойств бетона представляет интерес исследование возможности использования углеродного наномодификатора, в частности, полученного плазмохимическим способом [9]. Данный способ получения углеродных наномодификаторов является эффективным, поскольку позволяет получить до 10-12% смеси фуллеренов в синтезируемом углеродном конденсате (саже).

При введении в цементную матрицу углеродного наномодификатора изменяется фазовый состав, структура и физико-механические свойства цементного камня. Углеродный наномодификатор влияет на структуру воды затворения, создавая вокруг своих частиц направленно ориентированные гидратные оболочки, которые приводят к изменению реологических характеристик цементной пасты. Кроме того, частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.

1. Методика эксперимента

Синтез исходной фуллереновой смеси проводился в установке (плазмохимическом реакторе) разработки Института физики им. Л.В.Киренского СО РАН (Красноярск) рис. 1 [9,10]. Установка ранее нами успешно апробирована для синтеза фуллереновой смеси при препарировании мишеней, при синтезе покрытий производных фуллеренов распылением ионным пучком [11] и испарением электронным пучком [12,13].

Установка рис. 1 содержит охлаждаемую водой камеру, в которой происходит плазменный синтез. К нижней и верхней части камеры через фланцы крепятся азотные ловушки. В корпусе камеры предусмотрены смотровые окна для визуального наблюдения. Крышка камеры съемная. К нижней съемной части камеры подсоединены штоки с системой, обеспечивающей их перемещение по мере выгорания стержней и системой

согласования с нагрузкой. Синтезированный углеродный конденсат собирается со стенок камеры в накопителе. Камера располагается на стойке. Электрическое питание установки осуществляется от генератора напряжения ВБГ-16, с номинальной мощностью 16 кВт. Максимальный ток эрозии графитовых стержней 160 А. Среднее время синтеза 10 мин.

Рис. 1. Общий вид установки (плазмохимического реактора)

В основе работы установки лежит эрозия графитовых электродов рис. 2 в плазме дугового разряда рис. 3. Разряд инициируется при давлении 10^5 Па путем пропускания через электроды тока частотой 44 либо 66 кГц. Эрозия стержней происходит в замкнутом герметичном объеме, заполненном гелием [14].

В экспериментах использованы: портландцемент (ПЦ) ООО «Тимлюйский цементный завод» - ЦЕМ I 32.5Н, кварц-полевошпатовый песок (содержание кварца – 65,6 мас. %, полевых шпатов – 27,4 мас. %) с

модулем крупности $M_{кр} = 2,3$ (исходный ПЦ содержит следующие минералы, масс. %:

$3CaO \cdot SiO_2 : 2CaO \cdot SiO_2 : 3CaO \cdot Al_2O_3 : 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 : MgO : SO_3 = 65:13:6:13:1,06:1,94$); щебень карьера ОАО «Горняк» фракции 5-20 мм; углеродный конденсат (сажа) УНМ, полученный в плазмо-химическом реакторе, рис. 1.

Рис. 2. Графитовые электроды

Рис. 3. Плазма дугового разряда

Бетонная смесь приготавливалась в смесителе бетона принудительного действия. Для определения физико-механических свойств модифицированных бетонов образцы бетонов изготавливали в зависимости от вида испытаний. Образцы твердели в нормальных условиях при температуре $20 \pm 2^\circ C$ и влажности 95-98% в гидравлической ванне затвора и были испытаны по истечении 1, 3, 7 и 28 суток.

Испытание образцов бетонов проводилось с использованием стандартных методик, соответствующих требованиям нормативной документации, принятой в Российской Федерации.

Для равномерного распределения УНМ в воде использовался ультразвуковой диспергатор, имеющий следующие характеристики: рабочая частота 43-45 кГц, мощность 30 Вт. Показатели электропроводности и водородного показателя рН модифицированной воды, были определены на приборах - кондуктометре HM Digital Aquapro, рН-метре Pen type рН-009. Рентгенофазовый анализ (РФА) модифицированного ПЦ выполнен на дифрактометре Phaser D2 фирмы Bruker на $Cu_{K\alpha}$ -излучение.

Микроструктуру цементного камня изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1430VP (Carl Zeiss, Германия) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания). Анализ распределения частиц УНМ проводили на комплексе оборудования для исследования субмикросистем Maivern Zetasizer Nano ZSP.

2. Результаты и обсуждение

Из полученной сажи (углеродного конденсата, содержащего 10-12% фуллеренов) бензолом были выделены фуллерены. Фуллереновая смесь в долевом соотношении содержала 0,8 C_{60} , 0,15 C_{70} , 0,04 высших фуллеренов и 0,01 оксидов $C_{60}O$ и $C_{70}O$ [11-13]. На рис. 4 представлен спектр комбинационного рассеяния исходной смеси фуллеренов.

Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния выделенной смеси фуллеренов

Анализ КР-спектров (КР-спектрометр RFS 100) показал, смесь фуллеренов имеет все полосы колебаний молекул фуллеренов. В спектре комбинационного рассеяния рис. 4

наблюдаются наиболее интенсивные линии фуллеренов C_{60} (495 см^{-1} , 1468 см^{-1}) и C_{70} (271 см^{-1}), что подтверждает их присутствие. Широкие линии можно объяснить присутствием в веществах высших фуллеренов. На рентгенограмме рис. 5, в смеси фуллеренов после выделения обнаруживаются фуллериты C_{60} (молекулярные кристаллы) с гранецентрированной кубической решеткой $Fm\bar{3}m$ и постоянной решетки $1,4166\text{ нм}$.

Рис. 5. Рентгенограмма порошка выделенной смеси фуллеренов

Частицы углеродного наномодификатора, обладая большой поверхностной энергией, проявляют повышенную склонность к агломерации [15]. Размер агломератов может достигать несколько микрометров. Поэтому представляется крайне важным равномерное объемное распределение УНМ [16]. Для улучшения равномерного распределения агломератов УНМ в цементе была использована ультразвуковая обработка воды затворения, которая основана на использовании эффекта кавитации, и введение супер- и гиперпластификаторов в качестве диспергирующих агентов (суперпластификаторы Sika ViscoCrete 5 neu® и С-3®).

Оптимальное время обработки воды с добавкой УНМ и оценка эффективности равномерного распределения добавки определялось по показателю электропроводности и водородного показателя рН модифицированной воды.

Анализ результатов показал, что повышение удельной электропроводности

и снижение водородного показателя активированной воды с УНМ свидетельствуют о взаимодействии молекул воды с наночастицами, что приводит к образованию в водной среде новой структуры, при этом пространственная водородная сетка и ее устойчивость не разрушаются [1].

При использовании суперпластификаторов в интервале времени 5-10 мин происходит наибольшее изменение показателей модифицированной воды. Этого времени достаточно для равномерного распределения углеродного наномодификатора в объеме воды. Показатели свойств воды при введении наномодификатора без суперпластификаторов стабилизируются на определенный уровень при времени обработки 35-40 мин.

С целью выявления характера распределения УНМ в воде затворения был проведен анализ распределения частиц по размерам исследованной пробы УНМ. Для этого УНМ был подвергнут ультразвуковой обработке в течение 1,5 мин. После обработки было проведено сравнение характера распределения частиц по размерам.

Как показали эксперименты, характер распределения агрегатов частиц и достаточно широкий диапазон размеров агрегатов связаны с концентрацией УНМ в воде и мощности ультразвукового воздействия. Основная доля агрегатов частиц УНМ находится в диапазоне 10^2 - 10^3 нм . Проявление такого характера агрегатов частиц, вероятно, связано с воздействием возникающих при ультразвуковой обработке сил Бьеркнеса и Бернулли, которые приводят в основном к коагуляции дисперсных фаз, при этом диспергирование проявляется в некоторых локализованных объемах [17].

Анализ полученных результатов показал, что введение углеродного наномодификатора в количестве $10^{-2}\%$ от массы цемента приводит к увеличению прочности на 10%, в количестве $10^{-3}\%$ - на 35% [18]. Это свидетельствует о том, что эффект действия УНМ в определенной мере зависит от количества УНМ и в наибольшей мере проявляется при количестве 10^{-2} - $10^{-3}\%$ масс. %.

Изменение свойств ПЦ при введении УНМ связано не только с активацией воды затворения, но и с изменением фазового состава и структуры модифицированного цементного камня [19,20].

Проведены термодинамические расчеты с использованием программы TERRA [21]. Программа TERRA позволяет во всех случаях находить фазовый состав многоэлементных систем, автоматически выполняя правило фаз Гиббса, как для модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, так и для модели конденсированных растворов (идеальных или регулярных). Термодинамические расчеты позволили при каждой температуре определить мольные составы фаз, давление газообразных компонентов, термодинамические свойства, в том числе полную энтальпию H , энтропию S , равновесную теплоемкость C_p . Анализ зависимости $H(T)$ в определенных температурных интервалах выявил резкие изменения энтальпии, которые можно было отнести к фазовым или химическим равновесным превращениям, связанным с образованием новых или промежуточных соединений. Расчеты проведены в температурном интервале 173 – 473 К в диапазоне давлений 10^7 –1 Па.

Термодинамические расчеты показали, что введение в систему $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ углерода в виде УНМ приводит к появлению гидрокарбоалюмината кальция состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, содержание которого увеличивается с возрастанием концентрации углерода.

Для выявления изменения фазового состава цементных композитов модифицированных УНМ реализован комплексный подход физико-химических исследований, включающий рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы.

Результаты РФА исходного и гидратного цемента, цемента с УНМ показали, что в гидратном цементе снижается интенсивность пиков, характерных для фаз исходного цемента, появляются пики, характерные для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросульфоалюминатов кальция в

низкосульфатной форме $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)14\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,4729$ нм) с выраженной интенсивностью пика. Введение добавок УНМ в состав цемента вызывает в гидратированных образцах изменение в межплоскостном расстоянии от $d=0,4682$ нм до $d=0,4833$ нм, от $d=0,2561$ до $d=0,2604$ нм. Такие изменения в межплоскостных расстояниях можно объяснить с точки зрения степени кристалличности гидратированных цементных образцов. Так, в контрольном цементном образце содержание аморфной фазы достигает 46%. Добавка УНМ приводит к увеличению степени кристалличности до 63%, что свидетельствует об увеличении степени гидратации ПЦ в начальные сроки твердения.

Электронно-микроскопический анализ поверхности цементного камня с добавкой УНМ и С-3® показал, что введение

а

б

Рис. 6. Зависимость прочности при сжатии бетона в возрасте 28 суток от варьируемых факторов: а – при В/Ц=0,41, б – при времени ультразвуковой обработки 30 мин, в – при содержании УНМ масс. $5,5 \cdot 10^{-3} \%$

модифицирующих добавок изменяет содержание гидросиликатов кальция по истечении 1-3 суток, так и в более поздние 7-28 суток твердения. Выявлено, что уже через сутки твердения составы с УНМ характеризуются большим количеством игольчатых новообразований гидросиликатов кальция. Это свидетельствует об интенсификации процессов гидратации в начальный период при введении УНМ и его структурообразующем взаимодействии с зернами цемента. Введение УНМ приводит к снижению пористости цементного камня за счет образования гелевидных продуктов гидратации, заполняющих межпоровое пространство. Следует отметить, что увеличение времени твердения от 3 до 7 и 28 суток приводит к существенному снижению пористости гидратного камня и уменьшению размеров кристаллитов. Все это благоприятным образом сказывается на изменении физико-механических характеристик модифицированного цементного камня [22-25].

Проведенный комплексный физико-химический анализ гидратных композиций с добавками и без них подтверждает, - УНМ оказывает структурообразующее воздействие на цементную систему с образованием большего количества

гидросиликатов кальция, синтез которых позволяет ускорить процессы гидратации и твердения.

Проведена оптимизация технологических факторов получения мелкозернистого бетона с УНМ. Постановка модельных экспериментов основывалась на учете следующих факторов: количество УНМ (x_1), время ультразвуковой обработки (x_2) и водоцементное отношение (В/Ц) (x_3), - варьировались в пределах: $x_1=10^{-3}-10^{-1} \%$, $x_2=5-55\%$, $x_3=0,38-0,44$. В качестве выходного параметра модели выбран предел прочности при сжатии (Y) по истечению (возраста) 28 суток. С учетом оценки значимости факторов уравнение регрессии принимает вид:

$$73,5 - 4,78x_1 - 1,08x_2 - 1,81x_3 - 4,45x_1^2 - 2,76x_2^2 - 17,86x_3^2 - 0,13x_1x_2 - 0,13x_1x_3 - 0,38x_2x_3. \quad (1)$$

Расчет уравнения регрессии (1) и построение графических зависимостей проводили с использованием пакета прикладных программ Maple 9, рис. 6.

Анализ результатов трехфакторной модели показал, что оптимальное содержание УНМ лежит в пределах $5,5 \cdot 10^{-3}-10^{-1} \%$, при котором достигаются максимальные значения по прочности на сжатие. При соотношении В/Ц от 0,4-0,42% прочность на сжатие возрастает на 20-25%. Анализ влияния третьего фактора позволяет сделать вывод, что оптимальное время ультразвуковой обработки, при котором происходит наиболее равномерное распределение наночастиц, лежит в пределах 10-15 мин.

Методом моделирования установлены оптимальные составы бетонов с УНМ и время ультразвуковой обработки для лучшего распределения наномодификатора в объеме воды затворения.

Заключение

При введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазового состава, структуры и физико-механических свойств цементного камня. Углеродный

наномодификатор изменяет структуру воды затворения, создавая вокруг своих частиц направленно ориентированные гидратные оболочки, которые приводят к изменению реологических характеристик цементной пасты. Кроме того, частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.

Показана принципиальная возможность получения тяжелого бетона рядовых классов по прочности с использованием УНМ, полученных плазмохимическим методом, введение которых позволяет целенаправленно регулировать их структуру, фазовый состав и основные строительно-технические и эксплуатационные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы СО РАН № II.2П «Интеграция и развитие», проект № 0336-2015-0001.

Список литературы

- [1]. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А. // Сб. трудов междунар. конф. Наука и инновации в строительстве. Современные проблемы строительного материаловедения и технологии // Воронеж: - 2008. - Кн. 2. - Т. 1. - С. 424-429.
- [2]. Smirnyagina N.N., Semenov A.P., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // Abstracts 5th International Congress on Energy luxes and Radiation Effects. - Tomsk: - 2016. - P. 354.
- [3]. Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Миняева А.А., Семенова И.А., Дашеев Д.Э., Халтаров З.М., Цыренов Б.О. // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ: 2015. С.232.
- [4]. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Миняева А.А., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Труды Юбилейной международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г.Шухова (XXI научные чтения) "Наукоемкие технологии и инновации". Белгород: 2014. С. 380-384.
- [5]. Патент № 2592509 RU, МПК C08L 95/00, B82Y 40/00 // Состав асфальтобетона / Л.А.Урханова, Н.И.Шестаков, А.П.Семенов, Н.Н.Смирнягина. - № 2015112400; заявл. 06.04.2015; опубл. 20.07.2016. - Бюл. № 20. - 10 с.
- [6]. Urkhanova L.A., Shestakov N.I., Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Semenova I.A., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // Abstracts XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. - 2016. - Vol. 2b. - P. 166.
- [7]. Шестаков Н.И., Урханова Л.А., Буянтуев С.Л., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Вестник Белгородского технологического университета им. В.Г.Шухова. 2015. №6. С. 21-24.
- [8]. Semenov A.P., Urkhanova L.A., Shestakov N.I., Smirnyagina N.N., Tsyrenov B.O., Dacheev D.E., Khaltarov Z.M. // Abstracts 12th International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications. Tomsk: 2015. P. 154.
- [9]. Чурилов Г.Н., Булина, Н.В., Федоров А.С. Фуллерены: Синтез и теория образования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 230 с.
- [10]. Патент № 2320536 C2 RU, МПК B81B 3/00 // Способ синтеза фуллереновой смеси в плазме при атмосферном давлении / Г.Н.Чурилов. - № 2005138095; заявл. 07.12.2005; опубл. 27.03.2008. - Бюл. № 9. - 7 с.
- [11]. Патент № 2517706 C1 RU, МПК C01B 31/00, B82B 3/00 // Способ синтеза покрытий производных фуллеренов / А.П.Семенов, И.А.Семенова. - № 2013122480; заявл. 15.05.2013; опубл. 27.05.2014. - Бюл. № 15. - 6 с.
- [12]. Семенов А.П., Семенова И.А., Чурилов Г.Н. Устойчивость С-С ковалентных связей фуллеренов в структуре твердое тело – пар при термодинамическом воздействии квазиимпульсным электронным пучком // Журнал технической физики. 2015. Т. 85. Вып. 4. С.134-137.
- [13]. Патент № 2532742 RU, МПК C23C 14/24 // Способ получения фуллеренсодержащей пленки на подложке / А.П. Семенов, И.А.Семенова. - № 2013122482; заявл. 15.05.2013; опубл. 10.11.2014. - Бюл. № 31. - 6 с.
- [14]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A., Kanakin C.V., Lkhasaranov S.A., Semenova I.A., Minyaeva A.A., Tsyrenov B.O., Dacheev D.E., Khaltarov Z.M. // Abstracts 12th International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications. Tomsk: 2015. P. 153.
- [15]. Цыренов Б.О., Смирнягина Н.Н., Дашеев Д.Э., Халтаров З.М. // Сборник материалов VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. – М.: ИМЕТ РАН, 2016. С. 74.
- [16]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. –

2017. - Vol. 830. - № 012123. DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012123.

[17]. Королев Е.В., Иноземцев А.С. // Строительные материалы. – 2012. - №4. – С. 76-88.

[18]. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Миняева А.А., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Вопросы материаловедения. 2015. №3(83). С. 114-121.

[19]. Цыренов Б.О., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П., Дашеев Д.Э., Урханова Л.А., Лхасаранов С.А. // Тезисы докладов XIII Международной конференции «Газоразрядная плазма и ее применение», посвященной 100-летию со дня рождения академика М.Ф. Жукова. – Новосибирск: - 2017. – ИТ СО РАН. - С.143.

[20]. Smirnyagina N.N., Semenov A.P., Urkhanova L.A., Shestakov N.I., Ayrova O.Zh., Tsyrenov B.O. // Proceeding XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia. - Saint-Petersburg: SPbPU. - 2016. - P. 658-660.

[21]. Трусов Б.Г. // Сборник материалов 3 международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. – Иваново: - 2002. – Т.1. – С. 217-220.

[22]. Цыренов Б.О., Смирнягина Н.Н., Дашеев Д.Э., Урханова Л.А., Лхасаранов С.А. // Вестник Бурятского государственного университета. Серия: Химия. Физика. - 2017. – Вып. 2-3. - С. 60-65.

[23]. Смирнягина Н.Н., Урханова Л.А., Семенов А.П., Цыренов Б.О., Лхасаранов С.А., Семенова И.А., Дашеев Д.Э., Халтаров З.М. // Труды XXVII Международной конференции «Радиационная физика твёрдого тела». - М.: ФГБНУ «НИИПМТ». - 2017. - С 295-300.

[24]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A., Kanakin S.V., Lkhasaranov S.A., Semenova I.A., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 168. P. 012059. DOI: 10.1088/1757-899X/168/1/012059.

[25]. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A., Semenova I.A., Lkhasaranov S.A., Tsyrenov B.O., Dasheev D.E., Khaltarov Z.M. // Abstracts XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. – 2016. - Vol. 2a. - P. 103.