



После 300 циклов увлажнения – высыхания образцов по ускоренному методу при многократном замораживании и оттаивании (воздушная среда, минус 18 ± 2), прочность при изгибе опытных образцов раствора с оптимальными дозировками комплексных добавок уменьшается на 15-21%, причем прочность на растяжение при этих образцов раствора без добавки уменьшается на 20-27%. Результаты исследований, показывают, что образцы бетона с комплексными добавками обладают большей стойкостью к попеременным воздействиям увлажнения – высыхания, по сравнению с образцами бетона контрольного состава. Это объясняется склонность кальцита к эпитаксиальному срастанию с продуктами гидратации портландцемента. микронаполнители участвуют в формировании структуры цементного камня. На их поверхности происходит ускоренное отвердевание продуктов гидратации цементов, причем последние по свойствам, существенно отличаются от гидратных новообразований, возникающих на некотором расстоянии от поверхности микронаполнителей.

Таким образом, результаты заводских опробования прочностных и эксплуатационных свойств бетонов с оптимальными дозами приводит к улучшению параметров поровой структуры, удобоукладываемости бетонной смеси, повышению прочности и долговечности под воздействием циклов увлажнения – высыхания.

Список литературы

1. Юнг, В.Н. Основы технологии вяжущих веществ. Госиздат литература по строительным материалам. 1951.
2. Пантелеев, А.С. Сборник трудов по химии и технологии силикатов. Промиздат. 1957. – 216с.
3. Дворкин, Л.И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями/ Л.И.Дворкин, В.И.Соломонов.- Киев: Будивэльнык, 1991.

УДК 66.047

Е.А. Алиева¹, С.В. Лотарев¹, О.П. Баринаова¹, П.Д. Саркисов¹, В.Н. Сигаев¹, П.А. Вятлев², В.К. Сысоев², С.Ю. Стефанович³

¹ Центр оптического стекла Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² НПО им. С.А. Лавочкина, Химки Московской области, Россия

³ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

ЛОКАЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНАТНЫХ И БОРАТНЫХ СТЕКОЛ ИЗЛУЧЕНИЕМ УФ-ЭКСИМЕРНОГО KrF ЛАЗЕРА

The effect of KrF-excimer laser irradiation ($\lambda=248\text{nm}$) on surface of lanthanum borogermanate, barium borosilicate and lead germanate glasses was examined by optical microscopy, X-ray diffraction and second harmonic generation (SHG) methods. Irradiated glasses show SHG activity pointing at precipitation of nonlinear optical crystals, which most likely were not determined by X-Ray diffraction due to small size of crystals.

Методами оптической микроскопии и генерации второй гармоники (ГВГ) изучены результаты воздействия излучения эксимерного KrF лазера ($\lambda=248\text{nm}$) на поверхность лантаноборогерманатного, барийборосиликатного и свинцовогерманатного стекол. Сигнал ГВГ, регистрируемый после облучения поверхности стекол эксимерным KrF лазером, свидетельствует о выделении на поверхности всех изученных стекол нелинейно-оптических кристаллов, которые не регистрируются рентгенографически вследствие малости их размеров.



Кристаллизация стекол под действием лазерного излучения - новый перспективный метод создания элементов интегральной оптики. Для локальной кристаллизации стекла в настоящее время преимущественно используются Nd:YAG лазеры на длине волны 1064 нм в непрерывном режиме работы по методу, предложенному Т. Komatsu с сотрудниками [1]: введением в состав стекла заметных количеств (до 10 мол. %) оксида самария, имеющего сильную полосу поглощения при 1070 нм. Непрерывное лазерное излучение позволяет создавать кристаллические структуры преимущественно на поверхности стекла [1-6]. В работах [1-6] получены поверхностные точечные и одномерные структуры составов $\text{Sm}_2\text{Te}_6\text{O}_{15}$ [1], $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ [2], $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [3], $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [4], $\text{Bi}_x\text{Sm}_{1-x}\text{VO}_3$ [5], $\beta\text{-Gd}_{2-x}\text{Sm}_x(\text{MoO}_4)_3$ [6] и других нелинейно-оптических (НЛО) фаз. Локальная поверхностная кристаллизация стекла была реализована также и путем введения в его состав заметных количеств (0,3-1 мол.%) оксидов переходных металлов NiO, Fe_2O_3 и V_2O_5 , резко изменяющих спектральную кривую пропускания [7].

На поверхности стекла состава $\text{Nd}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{BGeO}_5$ авторами [8] с помощью непрерывного титан-сапфирового лазера на длине волны 800 нм была сформирована «линия» шириной ~ 300 мкм, состоящая из отдельных кристаллов. Кристаллы в центре линии были значительно крупнее кристаллов, выросших на границе с необлученным стеклом, что по мнению авторов [8] связано с условиями теплоотвода.

Применение непрерывных лазеров дальней ИК области позволяет вызывать кристаллизацию поверхности стекла без введения поглощающих добавок. Так на поверхности стекла без введения каких-либо красящих компонентов с помощью непрерывного CO_2 -лазера на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм при мощности 1,7 Вт успешно получены полярные кристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [9].

Применение лазеров, работающих в импульсном режиме, может вызвать различные изменения в структуре стекла: от получения областей с измененным показателем преломления до локальной кристаллизации как на поверхности, так и в объеме стекла [10]. Использование наносекундных импульсов Nd:YAG лазера длительностью 100 нс, частотой 10 Hz и энергией порядка 1 мДж/см^2 позволило авторам [10] получить линии толщиной до 1 мкм с сильно измененным показателем преломления в стекле состава $10\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}40\text{BaO-}50\text{V}_2\text{O}_5$. Толщина линии зависела как от энергии импульса, так и от глубины, на которой фокусировался лазерный луч. Наличия кристаллов в линиях не наблюдалось. Использование же фемтосекундного лазера повышенной пиковой мощности вызывает интенсивную кристаллизацию стекла [11]. При облучении лучем титан-сапфирового импульсного лазера на длине волны 800 нм с импульсной частотой 200 кГц, длительностью импульса 120 фс и средней мощностью ~ 600 мВт в объеме стекла в точке фокусировки на глубине 500 мкм формируются кристаллические образования сферической формы, представляющие собой нити, исходящие из точки фокусировки. Формирование описанных выше образований авторами [11] связывают, главным образом, с градиентом температур по радиусу от фокусного пятна и миграцией атомов.

Во всех вышеупомянутых работах [1-11] как на поверхности, так и в объеме стекла были получены микроструктуры. Для получения же НЛО наноструктур на поверхности стекла системы $0,5\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}15\text{K}_2\text{O-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}70\text{TeO}_2$ [12] и $(1-x)\text{TeO}_2\text{-}x(1,5\text{K}_2\text{O-Li}_2\text{O-}2,5\text{Nb}_2\text{O}_5)$, где $0,02 \leq x \leq 0,12$ [13] были подвергнуты воздействию УФ-ХеСl эксимерного лазера, работающего на длине волны 308 нм. Наименьший полученный диаметр частиц составил 170 нм при общем лазерном воздействии 10 Дж/см^2 и частоте следования импульсов 10 Гц, а максимальные значения диаметра составили 580 нм при параметрах лазерного излучения 50 Дж/см^2 и 1 Гц. Эти результаты явно демонстрируют то, что энергия облучения и частота следования импульсов являются ключевыми параметрами для ре-



гулирования размера, формируемых в процессе облучения наночастиц [12]. Поэтому применение использованного в данной работе УФ-эксимерного KrF лазера, работающего на длине волны 248 нм, варьировании энергии импульса 0-50 мДж и максимальной частоте 200 Гц, является весьма перспективным для формирования наноструктур.

В качестве перспективных объектов для создания ажурных НЛО структур «кристалл/стекло» являются стекла, из которых выделяются посредством обычных термообработок нецентросимметричные фазы - сегнетоэлектриков LaBGeO_5 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, PbGe_4O_9 и полярная фаза $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, которая может быть выделена на поверхности стекла ИК лазерным излучением [9,14,15]. В данной работе приведены первые результаты исследования локальной кристаллизации этих стекол под действием УФ-эксимерного KrF лазера.

Стекла составов $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{GeO}_2$ (ЛБГ), $45\text{BaO-}45\text{B}_2\text{O}_3\text{-}10\text{SiO}_2$ (ББО- 10SiO_2), $62.5\text{PbO-}37.5\text{GeO}_2$ и $20\text{PbO-}80\text{GeO}_2$, точно соответствующих составам перечисленных выше фаз, варили по методике, описанной в работах [9,14,15] при температурах от 950 до 1300°C и отливали на металлическую плиту с последующим прессованием до толщины примерно 1 мм. Кристаллизацию полированных пластин стекол проводили с помощью УФ-эксимерного KrF лазера, работающего на длине волны 248 нм, длительность импульсов которого составляет 10 нс, частота следования импульсов варьируется в пределах 1-200 Гц, а энергия в импульсе от 0 до 50 мДж. Во время облучения образцы находились в печи при температуре на $30\text{-}50^\circ\text{C}$ ниже T_g . Подвергнутые лазерной обработке стекла изучались под оптическим микроскопом МИН-8 при увеличениях от 50 до $1000\times$. Выявление аморфной природы исходных и облученных стекол или идентификация выделившихся в них кристаллических фаз проводилось методом РФА на образцах в виде пластин. Рентгенограммы стекол записывали на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α , никелевый фильтр). Эффект генерации второй оптической гармоники (ГВГ) изучали на монолитных образцах по схеме «на просвет» по методике [16]. Данная установка обеспечивает регистрацию сигнала ГВГ в сине-зеленой области спектра (0.532 мкм) с чувствительностью до 0.01 величины сигнала ГВГ от эталонного мелкодисперсного порошка α -кварца.

Наиболее важным результатом, полученным в данной работе, является то, что при определенных условиях облучения на поверхности стекла наблюдается неоднородная структура, которая рентгенографически надежно идентифицируется как аморфная, но которая тем не менее инициирует небольшой (доли единиц кварцевого эталона), но уверенно регистрируемый эффект ГВГ, свидетельствующий о возникновении нецентросимметричных кристаллов в зоне облучения. Примеры сформированной неоднородной структуры приведены на рисунке 1. Аналогичные неоднородные структуры были сформированы и во всех других синтезированных стеклах. Причем наиболее равномерно-распределенные неоднородности без оплавления в центре зоны воздействия пучка были получены в процессе расфокусировки (локализации фокуса выше поверхности образца), что приводило к снижению плотности энергии в пятне.

Оценить размеры частиц оптическими методами затруднительно, поскольку неоднородная структура представляет собой суперпозицию частиц субмикронного размера, аналогичную наблюдавшейся в [13], которая в дальнейших исследованиях будет изучена нами методом электронной микроскопии (ЭМ) высокого разрешения. Это особенно целесообразно в случае стекол, поверхность которых после облучения выглядит неизменной при максимальном увеличении оптического микроскопа, так как именно подобные оптически прозрачные зоны могут иметь нанонеоднородное строение и представлять особый интерес для конструирования НЛО систем.

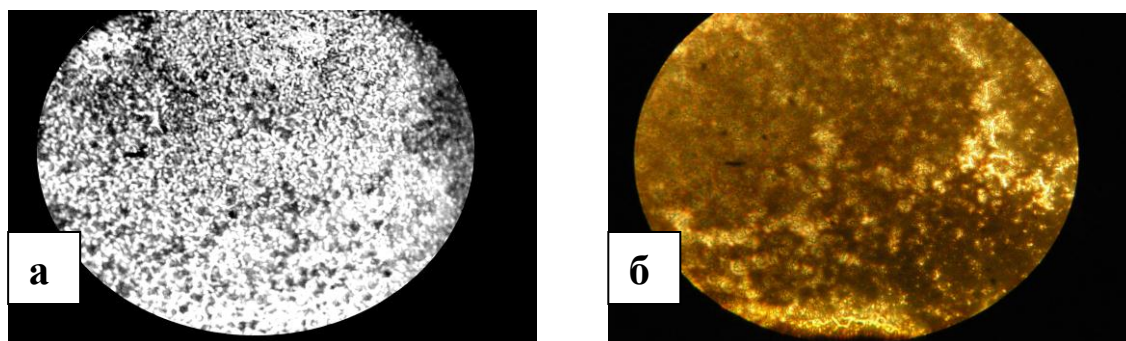


Рис. 1. Оптические микрофотографии стекла состава $62.5\text{PbO}-37.5\text{GeO}_2$ после воздействия излучения УФ-эксимерного KrF-лазера ($\lambda=248\text{nm}$) частотой 200 Гц (энергия одного импульса 5 мДж, количество импульсов 1000 (а) и 5000 (б), положение фокуса выше поверхности стекла на 2,1 мм).

Возможность формирования наноструктур в стеклах под действием УФ-лазерного излучения уже была показана в работах [13,14]. Авторами [13,14] была установлена зависимость между размером частиц и параметрами излучения: чем выше частота следования импульсов и ниже средняя энергия лазерного излучения, тем меньшего размера наночастицы могут быть сформированы. Использование максимальной частоты 10 Гц и минимальной энергии лазерного излучения 10 Дж/см^2 приводило, согласно данным [13,14], к образованию наночастиц диаметром 170 нм. В данной работе мы использовали параметры излучения, которые, возможно, привели к формированию наночастиц еще меньших размеров. Это предположение будет проверено экспериментально методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и ЭМ, однако аморфный характер рентгенограмм облученных стекол в сочетании с наличием в них эффекта ГВГ прямо указывает на наличие в облученных областях стекла наномасштабных нецентросимметричных кристаллических образований.

Список литературы

1. R.Sato. YAG laser-induced crystalline dot patterning in samarium tellurite glasses. /R.Sato, Y. Benito, T. Fujiwara, T. Komatsu// *Journal of Non-Crystalline Solids*, 289 (2001), 289-232.
2. R.Sato. Formation of nonlinear optical $\text{KSm}(\text{PO}_3)$ crystals in phosphate glasses by YAG laser irradiation/R.Sato, T.Honma, Y. Benito, T. Fujiwara, T. Komatsu// *Solid State Sciences*, 6 (2004), 1013-1018.
3. N.Chayapiwut. Synthesis of Sm^{3+} -doped strontium barium niobate crystals in glass by samarium atom heat processing/ N.Chayapiwut, T.Honma, Y. Benito, T. Fujiwara, T. Komatsu// *J. Solid State Chem.*, 178 (2005), 3507-3513.
4. H. Tanaka. YAG laser-induced $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ crystalline dot formation in $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ glasses /H. Tanaka, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu// *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1179–1184.
5. R. Ihara. Writing of two-dimensional crystal curved lines at the surface of $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass by samarium atom heat processing/R. Ihara, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato, T. Komatsu// *Solid State Comm.* 136 (2005) 273–277.
6. R.Nakajima. Laser-induced crystallization of $\beta\text{-RE}_2(\text{MoO}_4)_3$ ferroelectrics (RE:Sm,Gd,Dy) in glasses and their surface morphologies/ R.Nakajima, M.Abe, Y.Benino, T.Fujiwara, H.G.Kim, T.Komatsu// *J. Non-Cryst. Solids*, 353 (2007)85 –93.



7. Honma, T. Transition metal atom heat processing for writing of crystal lines in glass/T.Honma, Y. Benito, T. Fujiwara, T. Komatsu//Applied Phys. Lett. 88, (2006), p. 231105-1 – 231105-3.
8. P.Gupta. Creation of tailored features by laser heating of Nd_{0.2}La_{0.8}BGeO₅ glass /P.Gupta, H. Jain, D.B. Williams// J. Toulouse, I. Veltchev. Opt. Mater. 29 (2006) 355–359.
9. A.F. Maciente. Surface crystallization of β-BaB₂O₄ phase using CO₂ laser source/A.F. Maciente, V.R. Mastelaro, A.L. Martinez, A.C. Hernandez, C.A. C.Carneiro// J. Non-Cryst. Solids, 306 (2002) 309 –312.
10. Honma, T. Line patterning with large refractive index changes in the deep inside of glass by nanosecond pulsed YAG laser irradiation/ T.Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu// Solid State Comm. 135 (2005) 193–196.
11. Yoshinori Yonesakia. Space-selective precipitation of non-linear optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser/ Yoshinori Yonesakia, Kiyotaka Miura, Ryuhei Araki, Koji Fujita, Kazuyuki Hirao// Journal of Non-Crystalline Solids, 351(2005)885–892.
12. Shintaro Mizuno. Formation of Nano-Particle Structures, Induced by Ultraviolet Laser Irradiation in KNbO₃-TeO₂ Glass/ Shintaro Mizuno, Yasuhiko Benino, Takumi Fujiwara and Takayuki Komatsu// Journal of the Ceramic Society of Japan 114 [3] (2006) 293-295 .
13. Niyaz, M. Ahamad. Nanocrystalline patterning of K₃Li₂Nb₅O₁₅ on TeO₂ glasses by an excimer laser/M. Niyaz Ahamad, Shintaro Mizuno, Takayuki Komatsu, K.B.R. Varma//Journal of Crystal Growth 304 (2007) 270-274.
14. Takahashi, Y. Transparent surface crystallized glasses with optical non-linear LaBGeO₅ crystals/Takahashi Y., Y. Benino, V. Dimitrov, T. Komatsu//J. Non-Cryst. Solids. Letter to the editor - 1999 – 260.-P.155-159.
15. Sigaev, V.N. Structure of lead germanate glass by Raman spectroscopy/Sigaev V.N, Gregora I., Pernice P., Champagnon B., Smelyanskaya E.N., Aronne A., Sarkisov P.D. // J. Non-Cryst. Solids –(2001)-279.- P. 136-144.
16. Стефанович, С.Ю. Применение метода генерации второй оптической гармоники к исследованиям кристаллизации нецентросимметричных фаз в стеклах/ С.Ю.Стефанович, В.Н. Сигаев//Физ. и хим. стекла. Т.21(1995) № 4. -С.345- 358.

УДК 691.54:665.7.033.22:541.182.021

С.Ш. Даулетбаева, В.А. Давидович, Д.Ю. Махин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия

ВЛИЯНИЕ ПАРАФИНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

The purpose of the given work is studying of action of a paraffin dispersion on a cement stone. It is established, that introduction of this additive leads to improvement of value of factor of capillary water absorption, that as a result will increase durability of products.

Целью данной работы является изучение действия парафиновой дисперсии на цементный камень. Установлено, что введение этой добавки приводит к улучшению значения коэффициента капиллярного водопоглощения, что в итоге увеличит долговечность изделий.