

*Бондаренко Н.И., аспирант,
Бессмертный В.С., д-р техн. наук, проф.,
Борисов И.Н., д-р техн. наук, проф.,
Тимошенко Т.И., канд. техн. наук, доц.,
Буригина Н.А., магистрант*

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

БЕТОНЫ С ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ, ОПЛАВЛЕННЫЕ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕЙ

bondarenko-71@mail.ru

Защитные и декоративные покрытия существенно повышают эксплуатационные и эстетические показатели изделий. Плазменные технологии получения защитно-декоративных покрытий являются высокоэффективными, энергосберегающими и экологически чистыми.

В статье представлены результаты исследований влияния плазменной струи на защитно-декоративные покрытия на основе алюминатных цементов. Установлено, что основными фазами алюминатного цемента являются шпинель $MgAl_2O_4$ и однокальциевый алюминат $CaAl_2O_4$. После плазменной обработки за счёт процессов термодиффузии образуются обращённые шпинели и шпинели нестехиометрического состава.

Ключевые слова: *защитно-декоративные покрытия, алюминатный цемент, шпинели, плазменная струя.*

Защитные и декоративные покрытия существенно повышают эксплуатационные и эстетические показатели изделий [1–4].

Плазменные технологии получения защитно-декоративных покрытий являются высокоэффективными, энергосберегающими и экологически чистыми [5].

Их используют при плазменной обработке бетонов, стеновой керамики, композиционных материалов, получения стекломикрошариков и др. [6–9].

Высокие температуры плазменного факела интенсифицируют процессы образования и накопления стеклофазы. Однако процессы дегидратации гидросиликатов приводят к

образованию микротрещин в поверхностном слое бетона, что снижает такие эксплуатационные показатели, как прочность сцепления покрытия с основой и морозостойкость.

С целью минимизации термоудара и процессов дегидратации нами разработаны покрытия на основе жаростойкого алюминатного цемента с боем тарных стёкол различного фракционного состава.

В качестве исходных материалов использовали алюминатный цемент Пашийского завода, химический состав которого представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав алюминатного цемента, мас. %

Al_2O_3	MgO	CaO	V_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Cr_2O_3
64,99	21,34	11,83	1,12	0,29	0,15	0,05	0,05	0,01

Высокотемпературным источником служил электродуговой плазматрон «Мультиплаз 2500» с температурой плазменной струи 5000 К.

С использованием метода РФА был исследован фазовый состав исходного алюминатного цемента (рис. 1)

Как видно из рис. 1, основными фазами алюминатного цемента были шпинель состава $MgAl_2O_4$ и однокальциевый алюминат $CaAl_2O_4$. Чистый алюминатный цемент затворяли при В/Ц = 0,3 и формовали в виде кубиков 20x20x20 мм и после 78 суток исследовали фазовый состав (рис. 2).

В гидратированном алюминатном цементе помимо шпинели $MgAl_2O_4$, однокальциевого алюмината $CaAl_2O_4$ и диалюмината кальция $CaAl_4O_7$ обнаружен продукт гидратации $CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$, что согласуется с данными ряда исследований [10].

Ранее приготовленные кубики оплавливали плазменной струей. Под воздействием плазменной струи поверхность полностью оплавливалась. Для исследования методом РФА фазового состава послойно сошлифовали поверхностные слои.

Верхний слой, толщиной до 2 мм, представлен аморфной фазой (рис. 3), в частности Ca-Mg-Al стеклом (рис. 3).

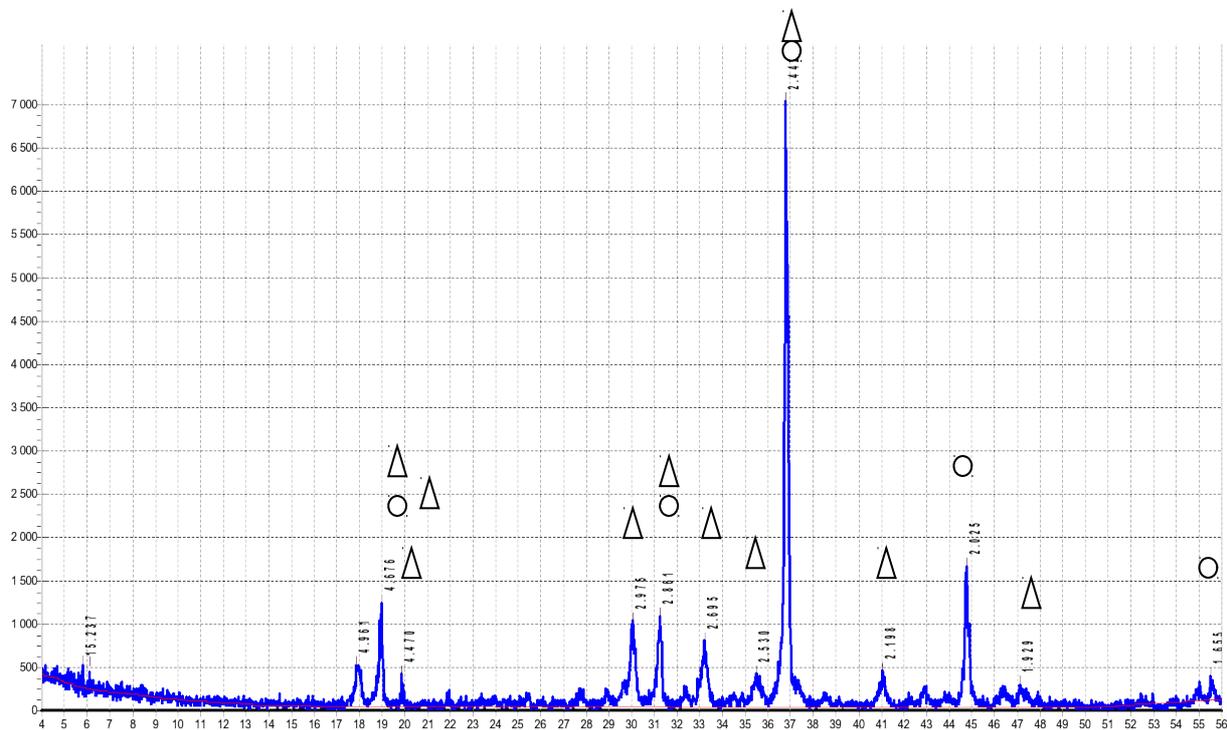


Рис. 1. Порошковая рентгеновская дифрактограмма алюминатного цемента:
○ – MgAl₂O₄; Δ – CaAl₂O₄

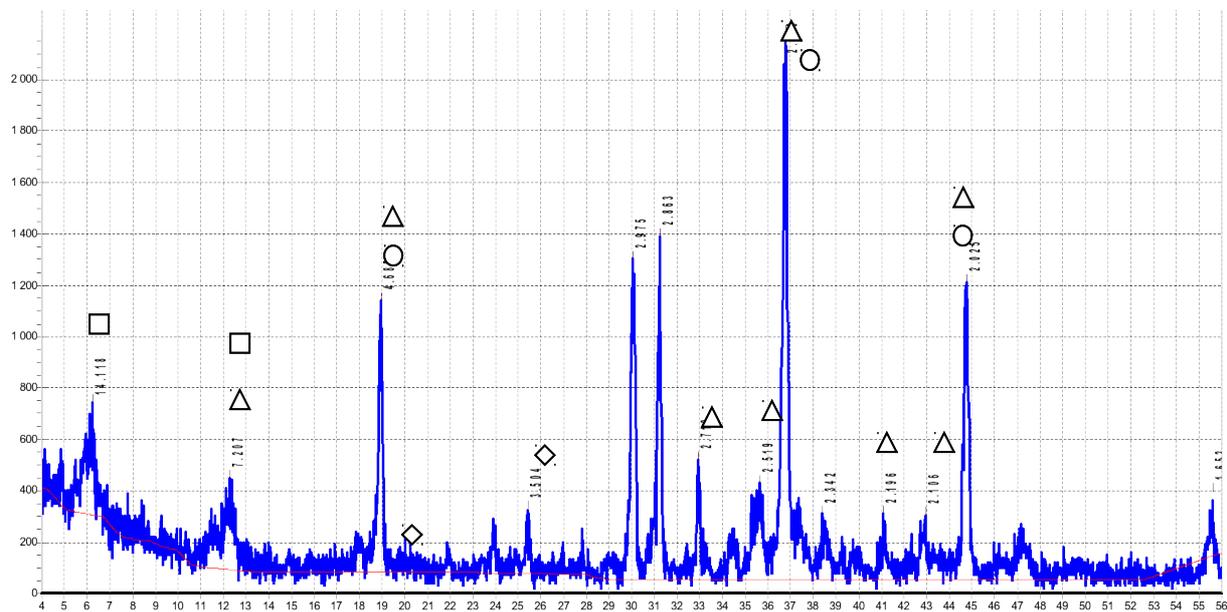


Рис. 2. Порошковая рентгеновская дифрактограмма гидратированного алюминатного цемента:
○ – MgAl₂O₄; Δ – CaAl₂O₄; ◇ – CaAl₄O₇; □ – CaAl₂O₄·10H₂O

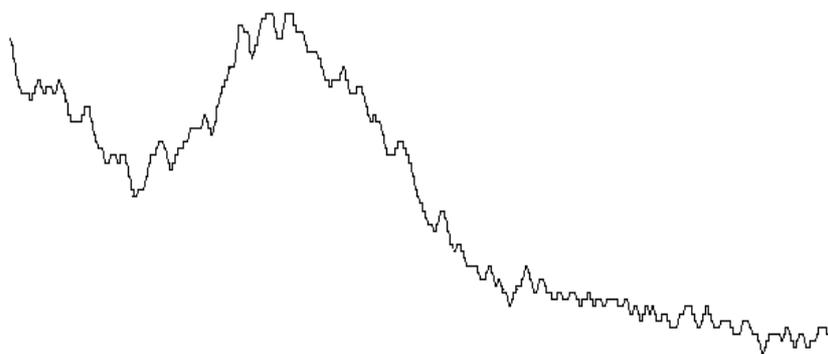


Рис. 3. Порошковая рентгеновская дифрактограмма оплавленного слоя

В более глубоких слоях оплавленного слоя, расположенными за аморфным остеклованным слоем, помимо CaAl_2O_4 были идентифицированы шпинели состава $\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_4$; $(\text{Mg}_{0,68}\text{Al}_{0,32}) \cdot (\text{Al}_{0,84}\text{Mg}_{0,16}) \cdot \text{O}_4$ и $\text{MgAl}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$. Плазменная струя инициирует процессы диффузии с образованием выше указанных фаз.

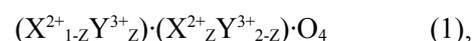
Как известно, шпинели характеризуются кубической элементарной решёткой, содержащей 8 формульных единиц. Структура шпинели представлена плотнейшей кубической упаковкой из анионов кислорода, в которой на 32 аниона кислорода в каждой элементарной ячейке приходится 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические пустоты. Из этих 96 пустот только 8 тетраэдрических и 16 октаэдрических заняты катионами металлов, т.е. кислородные узлы заняты полностью, октаэдрические на одну вторую, а тетраэдрические – на одну восьмую.

В случае нарушения стехиометрии, данные соотношения между занятыми и вакантными узлами не соблюдаются. В зависимости от того, как катионы металлов распределяются по октаэдрическим и тетраэдрическим положениям различают нормальные, обращённые и смешанные шпинели [11].

В нормальных шпинелях трёхзарядные катионы Y^{3+} расположены в октаэдрических пустотах, а двухзарядные X^{2+} – в тетраэдрических. Структурная формула этих шпинелей обычно записывается в виде $\text{X}^{2+}_{[4]}\text{Y}^{3+}_{[6]}\text{O}_4$, где индексы в квадратных скобках означают координационное число по кислороду. Как было отмечено ранее, в исходном алюминатном цементе нами обнаружена нормальная шпинель состава MgAl_2O_4 .

Особенностью обратных шпинелей является то, что катионы X^{2+} и одна часть катионов Y^{3+} находятся в октаэдрических пустотах, а другая – в тетраэдрических, что соответствует формуле $\text{X}^{2+}_{[6]}\text{Y}^{3+}_{[4]}\text{Y}^{3+}_{[6]}\text{O}_4$. В нашем случае в поверхностных слоях алюминатного цемента оплавленного плазменной струёй обнаружены соединения $\text{MgAl}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$.

В смешанных шпинелях катионы двух – и трёхвалентных металлов могут одновременно находиться как в октаэдрических, так и в тетраэдрических положениях. Общая структурная формула таких шпинелей записывается в виде



где параметр z определяет долю катионов Y^{3+} расположенных в тетраэдрических положениях и служит мерой (степенью) обращённости шпинели. Так при $z = 0$ – нормальная шпинель, а при $z = 1$ – обратная шпинель [12]. После обработки плазменной струёй в гидратированном алюминатном цементе обнаружены соединения $(\text{Mg}_{0,68}\text{Al}_{0,32})(\text{Al}_{0,84}\text{Mg}_{0,16})\text{O}_4$.

По Преседскому шпинелям свойственны два типа нарушений стехиометрии – δ и γ . δ – нестехиометрия отражает дефицит или избыток кислорода, γ – нестехиометрия указывает на разбалансирование в соотношении между катионными составляющими кристалла, проявляющаяся при удалении из кристалла или присоединении к нему одного из оксидов. В данном случае специфика дефектообразования возникает при γ – нестехиометрии под воздействием высоких температур [13].

Высокие температуры плазменной струи вызывают в алюминатном цементе γ – нестехиометрию с образованием шпинели состава $\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_4$.

Обычно природные шпинели являются нормальными, а синтетические – обращёнными и смешанными, вследствие того, что под действием высоких температур из кристалла уходит X^{2+} с образованием γ – нестехиометрии [12]. В алюмомагниевого шпинели при температуре свыше 1000 °С наблюдается значительный избыток Al_2O_3 , вследствие чего соотношение между оксидами выходит из подчинения закону эквивалентов.

Систему, в которой один оксид в избытке, а другой в дефиците, а шпинельная фаза сохраняет свою структуру и остаётся

гомогенной, логично рассматривать как твёрдый раствор, в котором растворителем является сама шпинель, а растворённым компонентом – избыточный оксид.

Растворимость соединений типа $X^{2+}Y^{3+}_2 \cdot O_4$ во много раз превышает растворимость оксидов типа XO.

При температуре 1900 °С алюмомагниева шпинель имеет предельный состав $0,16MgO \cdot 1,28Al_2O_3$, где оксид магния оказывается в дефиците, а оксид алюминия в избытке по сравнению со стехиометрическим составом.

Сходство структур и параметров решётки многих шпинелей обуславливается

способностью образования между ними твёрдых растворов замещения (шпинелидов) [15].

Неограниченная растворимость установлена для $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$; $FeCr_2O_4$ и $FeFe_2O_4$. Полная изоморфная смешиваемость наблюдается в шпинелях между Mg^{2+} и Fe^{2+} ; алюминий может замещаться Fe^{3+} и Cr^{3+} .

Таким образом, в слое расположенном под оплавленной аморфной поверхностью обнаружены различные типы шпинелей, что указывает на сложные структурные изменения, возникающие за счёт термодиффузии под воздействием плазменной струи табл. 2.

Таблица 2

Шпинели, идентифицированные после плазменной обработки

Составы	Интенсивность, %	Межплоскостное расстояние, Å						
$MgAl_2O_4$	100	2,437	65	2,02	45	1,555	35	4,66
$MgAl_{1,94}Fe_{0,1}O_4$	100	2,439	55	2,022	44	1,557	48	4,67
$(Mg_{0,68}Al_{0,32})(Al_{0,84}Mg_{0,16})_2^*$	100	2,438	50	2,021	40	1,556	30	4,668
$Mg_{0,4}Al_{2,4}O_4$	100	2,439	32	2,022	17	1,557	50	4,67

*– шпинель с различным замещением кристаллографических позиций $Mg^{2+}Al^{3+}$

Под воздействием плазменной струи происходит дегидратации соединения $CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$, а также сложные твёрдофазные реакции.

С использованием РФА были идентифицированы также фазы, как $3(CaO) \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$. Это согласуется с данными Рамачандрана, который отмечал, что помимо основной цементной составляющей CAH_{10} в алюминатном цементе могут образовываться также метастабильные гидраты, как C_2AH_8 и C_4AH_{13} , которые переходят в стабильный кубический C_3AH_6 [10].

В процессе плазменного оплавления расплав разогревается до 2000 °С, что интенсифицирует процессы термодиффузии и испарения. Известно, что при термическом воздействии испаряется, прежде всего, оксид магния, способность которого к испарению значительно выше по сравнению с оксидом алюминия [14].

С использованием рентгенофлуоресцентного метода анализа установлено, что содержание оксида магния снизилось с 21,34 % до 19,17 %, а оксид магния с 11,83 % до 9,31 %. Содержание оксида алюминия возросло до 69,7 %. Таким образом,

установлены закономерности послыного изменения структуры и фазового состава защитно-декоративных покрытий на основе алюминатных цементов при плазменной обработке. Верхний слой представлен Al-Ca-Mg стеклом, в котором наблюдается дефицит оксидов магния и кальция по сравнению с матричным составом. В более глубоких слоях образуются смешанные и обращённые шпинели и протекают процессы дегидратации гидроалюминатов.

Защитно-декоративные покрытия на основе алюминатных цементов обладают высокой прочностью сцепления покрытия с основой, достигающей 3,1 МПа и морозостойкостью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лесовик В.С., Пучка О.В., Вайсера С.С., Елистраткин М.Ю. Новое поколение строительных композитов на основе пеностекла // Строительство и реконструкция. 2015. №3 (59). С. 146–154.

2. Dalai S., Vijayalakshmi S., Shrivastava P., Sivam S.P., Sharma P. Effect of co loading on the hydrogen storage characteristics of hollow glass microspheres (HGMS) // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. Т.39. №7. С. 3304–3312.

3. Пучка О.В., Сергеев С.В., Калашников Н.В. Высокоэффективные теплоизоляционные стеклокомпозиты на основе техногенного сырья. Плазмохимические методы нанесения покрытий на поверхность пеностекла. Белгород: Изд. БГТУ. 2013. 187 с.

4. Пучка О.В., Минько Н.И., Лесовик В.С. Высокоэффективные теплоизоляционные конструкционные материалы нового поколения / Научные и инженерные проблемы строительной технологической утилизации техногенных отходов: сб. материалов конф. // Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. (Белгород, 15–23 марта 2014 г.), Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. С. 166–173.

5. Нарцев В.М., Прохоренков Д.С., Осипенко Н.В., Зайцев С.В., Евтушенко Е.И. Исследование свойств ТПОХ-покрытий формируемых с использованием вакуум-плазменных технологий // Фундаментальные исследования. 2012. №11. С. 1195–1200.

6. Бессмертный В.С., Бондаренко Н.И., Лесовик В.С., Кротова О.В., Гащенко Э.О. Энергосберегающая технология получения стеклометаллических композиционных микрошариков методом плазменного распыления // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. №1. С. 146–148.

7. Бессмертный В.С., Пучка О.В., Кеменов С.А., Бондаренко Н.И. Плазмохимическая

модификация стеновых строительных материалов с отходами обогащения железистых кварцитов КМА // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. №5. С. 21–24.

8. Федосов С.В., Акулова М.В., Щепочкина Ю.А., Подлозный Э.Д., Науменко Н.Н. Плазменное оплавление строительных композитов. М.: Изд. АСВ, Иваново: ИГАСУ. 2009. 228 с.

9. Бессмертный В.С., Бондаренко Н.И., Стадничук В.И., Вдовина С.Ю. Получение защитно-декоративных покрытий на изделиях из бетона методом плазменного напыления // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. №2. С. 121–123.

10. Рамачандран В.С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов. Под ред. В.Б. Ратинова. Пер. с англ. М., Стройиздат, 1977. 408 с.

11. Гегузин Я.Е. Очерки о диффузии в кристаллах. М.: Наука, 1974. 252 с.

12. Торопов Н.А. Введение в химию полупроводников. М.: Высшая школа, 1975. 333 с.

13. Ковтуненко П.В. Влияние γ – нестехиометрии на обращение шпинели // Стекло и керамика. 1997. №8. С. 12–18.

14. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир. 1974. 325 с.

15. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.

Bondarenko N. I., Bessmertny V. S., Borisov I. N., Tymoshenko T.I., Burshina N. A.
**THE CONCRETE WITH PROTECTIVE AND DECORATIVE COVERINGS ON THE BASIS
OF ALYUMINATNY CEMENTS WHICH ARE MELTED OFF BY THE PLASMA STREAM**

Protective and decorative coverings significantly raise operational and esthetic indicators of products. Plasma technologies of receiving protective and decorative coverings are highly effective, energy saving and environmentally friendly.

Results of researches of influence of a plasma stream on protective and decorative coverings on a basis the alyuminatnykh of cements are presented in article. It is established that the main phases of alyuminatny cement are $MgAlO_4$ spinel and one-calcic $CaAl_2O_4$ aluminate. After plasma processing due to processes of thermal diffusion are formed the turned spinels and spinels of nestekhiometric structure.

Key words: *protective and decorative coverings, alyuminatny cement, spinels, plasma stream.*

Бондаренко Надежда Ивановна, аспирант кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: bondarenko-71@mail.ru

Бессмертный Василий Степанович, доктор технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: vbessmertnyi@mail.ru

Борисов Иван Николаевич, доктор технических наук, профессор кафедры технологии цемента и композиционных материалов.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Тимошенко Татьяна Ивановна кандидат технических наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: Timoshenko_bstu@mail.ru

Буршина Наталья Александровна, магистрант кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: natalya.burschina@yandex.ru