

*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).

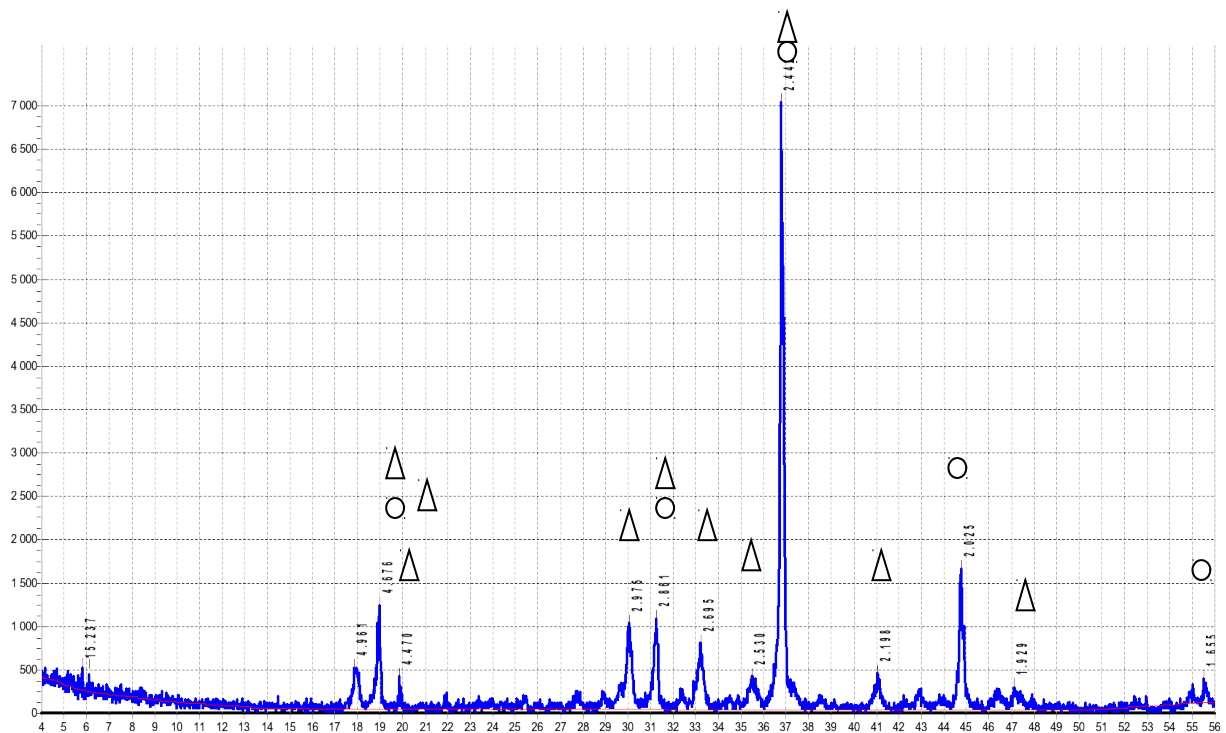


Рис. 1. Порошковая рентгеновская дифрактограмма алюминатного цемента:  
○ – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Δ – CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

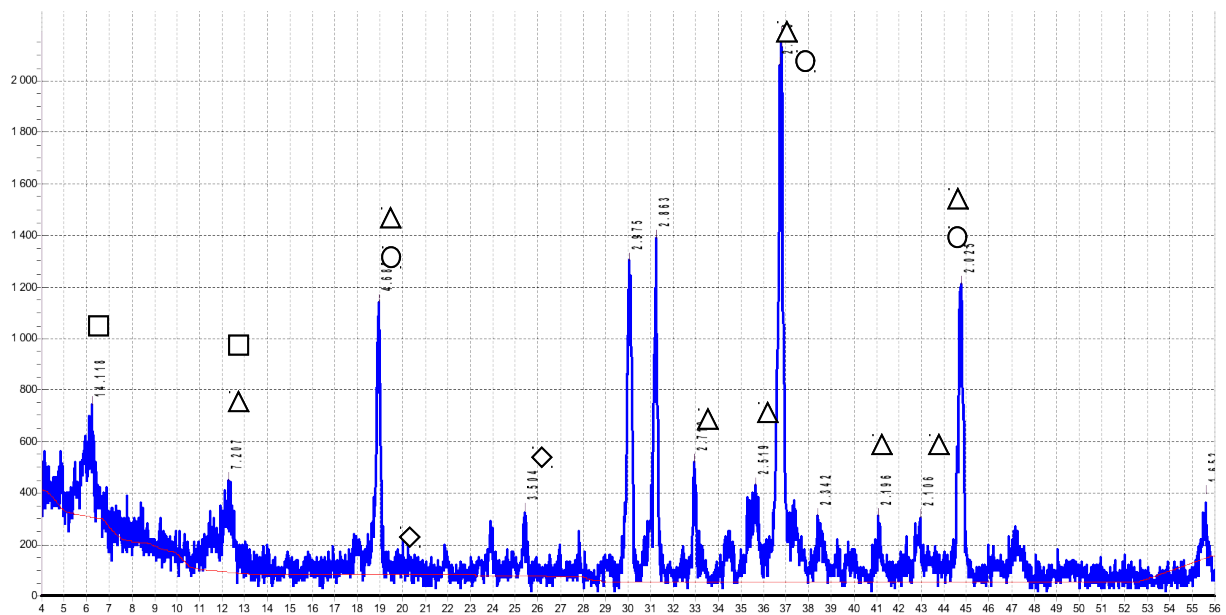


Рис. 2. Порошковая рентгеновская дифрактограмма гидратированного алюминатного цемента:  
○ – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Δ – CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; ◇ – CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>; □ – CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O

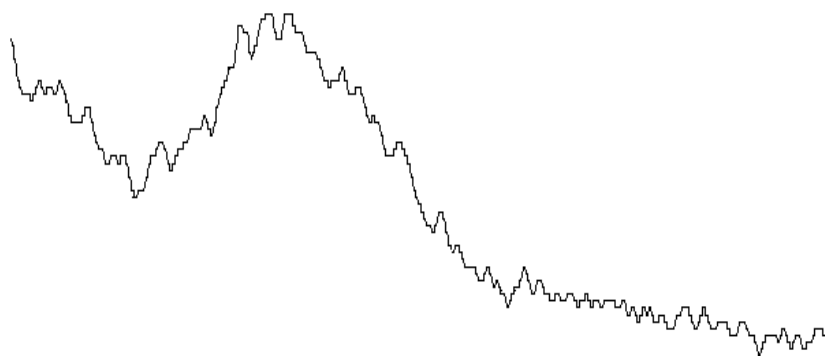


Рис. 3. Порошковая рентгеновская дифрактограмма оплавленного слоя

В более глубоких слоях оплавленного слоя, расположенными за аморфным остеклованным слоем, помимо  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  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.

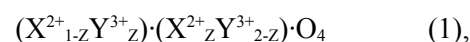
Как известно, шпинели характеризуются кубической элементарной решёткой, содержащей 8 формульных единиц. Структура шпинели представлена плотнейшей кубической упаковкой из анионов кислорода, в которой на 32 аниона кислорода в каждой элементарной ячейке приходится 32 октаэдрические и 64 тетраэдрические 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  $\text{Y}^{3+}$  расположены в октаэдрических пустотах, а двухзарядные  $\text{X}^{2+}$  – 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  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Особенностью обратных шпинелей является то, что катионы  $\text{X}^{2+}$  и одна часть катионов  $\text{Y}^{3+}$  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  $\text{Y}^{3+}$  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 –  $\delta$  и  $\gamma$ .  $\delta$  – нестехиометрия отражает дефицит или избыток кислорода,  $\gamma$  – 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  $\gamma$  – нестехиометрии под воздействием высоких температур [13].

Высокие температуры плазменной струи вызывают в алюминатном цементе  $\gamma$  – 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  $\text{X}^{2+}$  с образованием  $\gamma$  – нестехиометрии [12]. В алюмомагниевого шпинели при температуре свыше 1000 °С наблюдается значительный избыток  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 | Интенсивность, % | Межплоскостное расстояние, Å | Интенсивность, % | Межплоскостное расстояние, Å | 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 послыоного 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  $\gamma$  – 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](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:natalya.burschina@yandex.ru)