

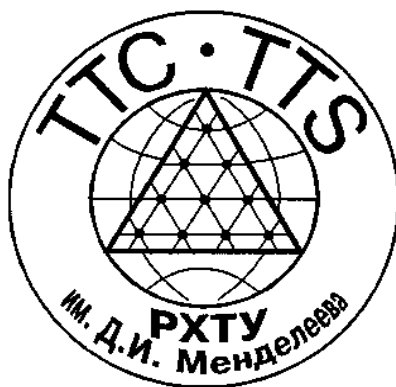
ISSN 2076-0655

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

*МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ
ПО ВЯЖУЩИМ, КЕРАМИКЕ, СТЕКЛУ И ЭМАЛЯМ*

1

2020



МОСКВА

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПО ВЯЖУЩИМ, КЕРАМИКЕ, СТЕКЛУ И ЭМАЛЯМ

Том 27, № 1

Январь - Март, 2020

Журнал издается с 1994 г. В нем публикуются актуальные материалы по проблемам современного производства, информация по экономическим и финансовым вопросам, новости науки и техники, сообщения о новых сырьевых материалах и изделиях. Журнал оказывает поддержку аспирантам, докторантам, молодым ученым и специалистам промышленности и публикует их работы по широкому кругу вопросов техники и технологии силикатов в первую очередь.

Главный редактор КРИВОБОРОДОВ Ю. Р., д-р техн. наук, проф.,
РХТУ им. Д. И. Менделеева. E-mail: ykriv@muctr.ru
Редактор-консультант КУЗНЕЦОВА Т. В., д-р техн. наук, проф. E-mail: tkouzn@mail.ru

Издательский консультационный совет

БУРЛОВ Ю.А., ОАО «Подольск-Цемент», генеральный директор, д-р экон. наук; ГУСЕВ Б.В., Международная инженерная академия, президент, чл.-корр. РАН; КОЛЕСНИКОВ В.А., РХТУ им. Д. И. Менделеева, д-р техн. наук, проф.; КРАСНЫЙ Б.Л., ЗАО НТЦ «Бакор», генеральный директор, д-р техн. наук; СИГАЕВ В.Н., д-р хим. наук, РХТУ им. Д. И. Менделеева, проф.; СОЛНЦЕВ С.С., ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, советник генерального директора, д-р техн. наук, проф.

Редакционная коллегия

БЕЛЯКОВ А.В., проф., РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; БОБКОВА Н.М., проф., Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь; ВЕРЕЩАГИН В.И., проф., Томский политехнический университет, Россия; КУРДОВСКИЙ В., проф., Горно-металлургическая академия, Краков, Польша; НИЯЗБЕКОВА Р.К., проф., Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан; ПАЛЕАРИ А., проф., Университет Милано-Бикокка, Милан, Италия; САМЧЕНКО С.В., проф., Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Россия; САНИЦКИЙ М.А., проф., Национальный университет «Львовская политехника», Украина; СВИДЕРСКИЙ В.А., Национальный технический университет Украины «КПИ», проф., Киев, Украина; СИВКОВ С.П., канд. техн. наук, доцент, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Издатель – Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Выходит 4 раза в год

Подписной индекс 87947
в объединенном каталоге «Пресса России»

Адрес редакции: 125480, Москва,
ул. Героев Панфиловцев, 20, корпус 3
«Силикатный факультет», комн. 209а
Тел./факс: (495) 496-60-09
E-mail: ykriv@muctr.ru, ykriv@rambler.ru,
journal_tts@mail.ru
Интернет: <http://it.muctr.ru/pubcenter/silikaty>

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Потапова Е.Н., Кривобородов Ю.Р.</i> Получение комплексных экологических разрешений предприятиями промышленности строительных материалов: первые итоги	2
<i>Самченко С.В., Кудряшов Н.И., Гуркин А.Ю.</i> Термодинамическая оценка влияния карбоната кальция на гидратацию цемента	6
<i>Кондращенко В.И., Титов С.П., Казаков А.А.</i> Активация цемента в мельнице вихревого типа. Часть 2. Изменение формы цементных частиц	12
<i>Сафронова Т.В., Лукина Ю.С., Сивков С.П., Тошев О.У., Казакова Г.К., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Малютин К.В., Азизян-Каландарян Я.</i> Керамика на основе пиррофосфата кальция, полученная обжигом цементного камня	17
<i>Алимов Л.А., Воронин В.В., Ларсен О.А.</i> Оценка влияния компонентов бетона на формирование его структуры и свойств.....	20
<i>Самченко С.В., Абрамов М.А., Егоров Е.С.</i> Особенности протекания гидратации и твердения цементных паст с добавкой гидратированного цемента	24
<i>Гусев Б.В., Кривобородов Ю.Р., Потапова В.А.</i> Возможность вторичного применения бетонолома	28

По решению ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включен в «Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук»

© РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020

TECHNIQUE AND TECHNOLOGY OF SILICATES

INTERNATIONAL JOURNAL OF BINDERS, CERAMICS, GLASS AND ENAMELS

Vol. 27, no. 1

January – March, 2020

Journal is published since 1994. It publishes relevant materials on the problems of modern production, information on economic and financial issues, science and technology news, reports of new raw materials and products. Journal provides support for students, doctoral students, young scientists and specialists of industry and publishes their works on a wide range of questions of technique and technology of silicates in the first place.

Editor-in-Chief KRIVOBORODOV Yu. R., Dr. Sci., prof., D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia (MUCTR). E-mail: ykriv@muctr.ru
Editor-consultant KOUZNETSOVA T. V., Dr. Sci., prof. E-mail: tkouzn@mail.ru

Publishing advisory board

BURLOV Yu. A., JSC «Podolsk-Cement», general director, Dr. Econ. Sci.; GUSEV B. V., president of REA, academician; KOLESNIKOV V. A., MUCTR, Dr. Sci., prof.; KRASNY B. L., JSC «Bakor», general director, Dr. Sci.; SIGAEV V. N., MUSTR, Dr. Sci., prof.; SOLNTSEV S. S., FGUP «VIAM» GNZ RF, adviser of general director, Dr. Sci., prof.

Editorial board

BELAKOV A. V., prof., MUCTR, Moscow; BOBKOVA N. M., prof., Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; VERESHCHAGIN V. I., prof., Tomsk Polytechnical University; KURDOWSKI W., prof., Academia Gorniczno-Hutnicza, Krakow, Poland; MELKONYAN R. G., academician of RAEN, foreign member of Armenian Academy of Sciences, prof., MGGU, Moscow; NIYAZBEKOVA R. K., prof., L. N. Gumilyov Eurasian University, Astana, Kazakhstan; PALEARI A., prof., University of Milano-Bicocca, Milan, Italy; SAMCHENKO S. V., prof., National Research University MGSU, Moscow; SANITSKIY M. A., prof., Lviv Polytechnic National University, Ukraine; SVIDERSKIY V. A., prof., National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev, Ukraine; SIVKOV S. P., Ph. D., Associate Professor, MUCTR, Moscow

Publisher – D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR)

Issue: 4 number a year

Subscription: Union catalogue «Press of Russia», index 87947

Address of editorial office: 20 Geroev Panfilovtsev str., Moscow, 125480
Tel./fax +7(495) 496-60-09
E-mail: ykriv@muctr.ru, ykriv@rambler.ru,
journal_tts@mail.ru
Internet: <http://it.muctr.ru/pubcenter/silikaty>

CONTENTS

<i>Potapova E.N., Krivoborodov Yu.R.</i> Obtaining complex environmental permissions by enterprises industry of building materials: First results	2
<i>Samchenko S.V., Kudryashov N.I., Gurkin A.Yu.</i> Thermodynamic evaluation of the effect of calcium carbonate on cement hydration	6
<i>Kondrashenko V.I., Titov S.P., Kazakov A.A.</i> Activation of cement in the mill of the vortex type. Part 2. Changing the shape of cement particles	12
<i>T.V. Safronova, Yu.S. Lukina, S.P. Sivkov, O.U. Toshev, G.K. Kazakova, T.B. Shatalova, Ya.Yu. Filippov, K.V. Malyutin, Ya. Azizyan-Kalandarag.</i> Calcium pyrophosphate ceramics obtained via firing of cement stone	17
<i>Alimov L.A., Voronin V.V., Larsen O.A.</i> Assessment of the influence of concrete components on the formation of its structure and properties	20
<i>Samchenko S.V., Abramov M.A., Egorov E.S.</i> Features of cement paste hydration and hardening processes with the addition of hydrated cement	24
<i>Gusev B.V., Krivoborodov Yu.R., Potapova V.A.</i> Possibility of secondary application concrete breaker	28

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ ОБЖИГОМ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Сафронова Т.В., Лукина Ю.С., Сивков С.П., Тошев О.У., Казакова Г.К.,
Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Малютин К.В., Азизян-Каландаряг Я.

Керамика на основе β -пирофосфата кальция β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ была получена обжигом образцов, сформованных из пасты, включающей воду, монокальцийфосфат моногидрат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и цитрат кальция тетрагидрат $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при мольном соотношении $\text{Ca}/\text{P}=1$. По данным РФА образец после твердения и сушки включал брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монетит CaHPO_4 и монокальцийфосфат моногидрат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. После обжига при 1000°C фазовый состав керамики был представлен β -пирофосфатом кальция β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Паста предложенного состава может быть использована для пластического формования прекерамических образцов и изделий, включая экструзионную послойную печать. Керамика, полученная обжигом цементного камня, сформованного из описанной твердеющей пасты, может быть использована в качестве резорбируемого материала для костных имплантатов.

Ключевые слова: монокальцийфосфат моногидрат, цитрат кальция тетрагидрат, химическое связывание, брушит, монетит, фазовые превращения, пирофосфат кальция, керамика

Введение. Неорганические материалы для компенсации или лечения дефектов костной ткани получают с использованием технологий стекла [1] и ситаллов [2], вяжущих материалов [3] и керамики [4]. Фазовый и химический состав таких материалов должен обеспечивать биосовместимость материалов, применяемых в качестве лекарственных средств. Такие материалы в зависимости от решаемых задач могут быть устойчивыми в среде организма или резорбируемыми (растворимыми). Резорбируемые материалы применяют в регенеративных методиках лечения дефектов костной ткани. Керамика в системе CaO - P_2O_5 , применяемая в медицине или находящаяся на стадии разработки, может включать следующие резорбируемые фазы с различным мольным соотношением Ca/P : трикальцийфосфат ($\text{Ca}/\text{P}=1,5$), пирофосфат кальция ($\text{Ca}/\text{P}=1,0$), полифосфат кальция ($\text{Ca}/\text{P}=0,5$). Керамика на основе пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ вызывает все больший интерес из-за биосовместимости и способности постепенно резорбироваться при имплантации.

Порошки для получения керамики на основе пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ могут быть получены осаждением из растворов, в условиях механической активации или с использованием твердофазного синтеза [5]. Предшественниками фазы пирофосфата в керамике могут быть порошки брушита, монетита [6], гидратированного пирофосфата кальция [7], а также и пирофосфата кальция в форме γ - или β -модификаций [8]. Формирование фазы пирофосфата кальция может происхо-

дить при нагревании порошковых смесей в результате протекания гетерофазных реакции между исходными компонентами или продуктами их термической конверсии [9].

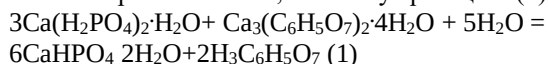
Керамика на основе β -пирофосфата кальция β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ также может быть получена обжигом брушитного цементного камня, который сформировался при взаимодействии порошка трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ водного раствора фосфорной кислоты H_3PO_4 [10]. Известно об использовании кальцийфосфатных цементных смесей для создания изделий с использованием пластического формования или экструзионной послойной печати [11]. Для брушитных цементов характерна высокая скорость схватывания. Добавление замедлителей твердения [12] позволяет увеличить сроки схватывания и сделать возможными экструзионное формование или объемную послойную печать и из цементных смесей, в которых образуется брушит. В качестве замедлителя твердения брушитных цементов может быть использована лимонная кислота [13].

Цель настоящего исследования состояла в получении керамики на основе β -пирофосфата кальция β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ обжигом образцов сформованных из водных высококонцентрированных суспензий, включающих цитрат кальция тетрагидрат $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и монокальцийфосфат моногидрат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, между которыми протекает химическое взаимодействие с образованием гидрофосфатов кальция (брушита или монетита) – перкурсов фазы пирофосфата кальция, а также

лимонной кислоты $C_6H_8O_7$, являющейся замедлителем твердения бруситных цементов.

Материалы и методы.

Количество исходных солей для подготовки порошковой смеси рассчитывали, используя реакцию (1):



Расчет состава порошковой смеси для получения брусита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (прекурсора пирофосфата кальция $Ca_2P_2O_7$) из цитрата кальция тетрагидрата $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ и монокальцийфосфата моногидрата $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ представлен в табл.1. Рассчитанные количества порошков монокальцийфосфата моногидрата $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (CAS № 10031-30-8 puriss. p.a. ≥ 85%, Sigma-Aldrich) и трикальцийцитрат цитрата тетрагидрата $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$ (CAS № 5785-44-4, puriss. p.a. ≥ 85%, Sigma-Aldrich) тщательно перемешивали в круглодонной колбе в течение 20 минут. А затем к полученной порошковой смеси добавляли воду при массовом соотношении вода/порошок равном 0,5.

Таблица 1. Расчет состава порошковой смеси для получения брусита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

Заданный фазовый состав, г		Состав порошковой смеси, г	
керамики ($Ca_2P_2O_7$)	образцов после формования ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$
100,00	135,43	99,21	74,80

Формование проводили с использованием латексной формы, позволяющей получать образцы 30x10x10 мм. Сформованные из высококонцентрированных суспензий (паст) образцы после твердения и в сушки в течение недели при комнатной температуре обжигали при различных температурах в интервале 600-1000°C (скорость нагрева – 5 °C/мин, выдержка при заданной температуре 2 часа, охлаждение вместе с печью).

Линейную усадку и геометрическую плотность образцов керамики определяли, измерив их массу и размеры (с точностью ±0.05мм) до и после обжига.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после формования и обжига проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония) с использованием $CuK\alpha$ излучения. Для определения фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF2.

Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник); съемку осуществляли при ускоряющем напряжении 3-20 кВ во вторичных электронах (детектор SE2). На поверхность образцов напыляли слой хрома (до 10 нм).

Результаты и их обсуждение.

После твердения (продолжительность ~ 30-40 мин) и сушки линейная усадка образцов составила 9 %, а плотность образцов – 1,5 г/см³. По данным РФА, фазовый состав образцов был представлен бруситом $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, монетитом $CaHPO_4$ и монокальцийфосфатом моногидратом $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (рис. 1).

Формирование фазового состава может быть отражено реакцией (1) и реакцией (2).

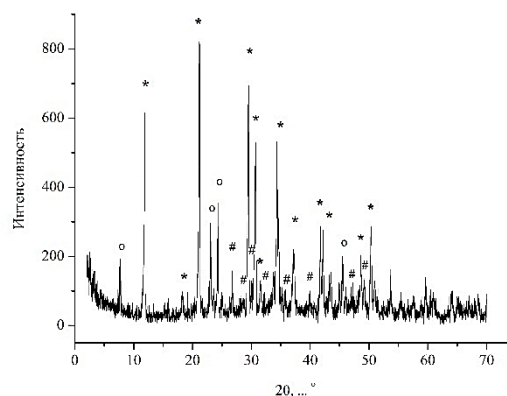
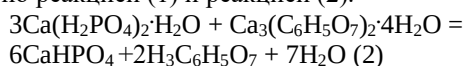


Рисунок 1. РФА образца, затвердевшего после формирования из пасты и сушки
o - монокальцийфосфат моногидрат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (карточка PDF № 9-347);
* - брусит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (карточка PDF № 9-77);
- монетит $CaHPO_4$ (карточка PDF № 9-80).

При этом присутствие монокальцийфосфата моногидрата $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в образце после формования, твердения и сушки указывает на то, что исходные компоненты не были полностью исчерпаны в реакциях (1) и (2). Микроструктура образца (рис. 2) сформирована множеством частиц пластинчатой морфологии, характерной для гидрофосфатов кальция, с размером 5-10 мкм по длине и 1-3 мкм по ширине. Прочность образцов на сжатие составила 10,7 МПа. Данные РФА образцов после обжига при различных температурах (рис. 3) иллюстрируют формирование фазового состава. После обжига при 600°C в образце обнаружены фазы γ -пирофосфата кальция γ - $Ca_2P_2O_7$ (карточка PDF № 17-499) и β -полифосфата кальция β - $Ca(PO_3)_2$ (карточка PDF № 9-363), которые формируются по реакциям (3) и (4) соответственно.

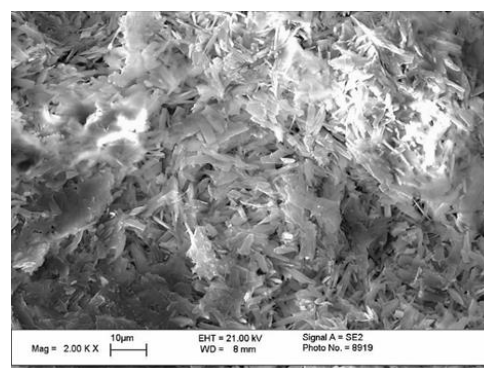
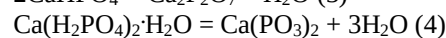
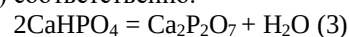


Рисунок 2. Микрофотография скола образца после формирования и сушки

После обжига при 800°C по данным РФА обнаружены фазы β -пирофосфата кальция β - $Ca_2P_2O_7$ (карточка PDF № 9-346), а также β -полифосфата кальция β - $Ca(PO_3)_2$ (карточка PDF № 9-363) и β -трикальцийфосфата β - $Ca_3(PO_4)_2$ (карточка PDF № 9-169). Образование β -трикальцийфосфата β - $Ca_3(PO_4)_2$ может быть обусловлено взаимодействием пирофосфата кальция $Ca_2P_2O_7$ и карбоната кальция $CaCO_3$ (реакция 5). Термическое разложение не вступившего в реакцию при формировании образцов цитрата кальция $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$

до карбоната кальция CaCO_3 является многоступенчатым и суммарно может быть отражено реакцией (6).

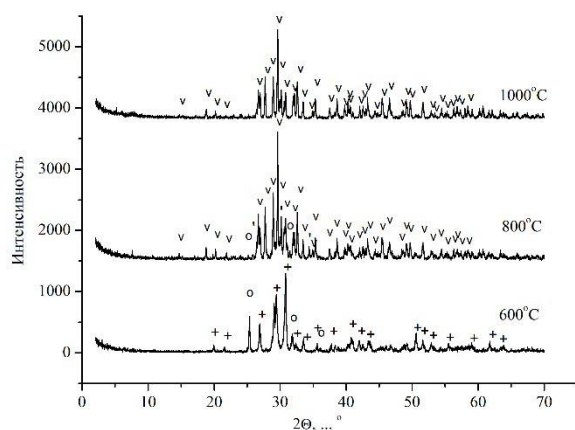
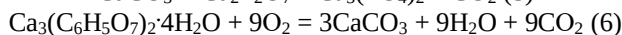
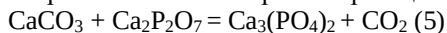


Рисунок 3. РФА образцов после обжига при 600°C, 800°C, 1000°C

+ - $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (карточка PDF № 17-499);

o - $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ (карточка PDF № 9-363);

‘ - $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (карточка PDF № 9-169);

v - $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (карточка PDF № 9-346)

После обжига при 1000°C по данным РФА обнаружена только фаза β -пирофосфата кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (карточка PDF № 9-346). Полученные данные свидетельствуют о том, что фазовый состав керамического материала формируется как результат двух сценариев. А именно, вследствие термической эволюции брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и монетита CaHPO_4 до пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а также в результате взаимодействия продуктов термической деструкции компонентов, не вступивших в реакцию на стадии формования.

На рис. 4 представлена микроструктура полученного после обжига при 1000°C керамического материала. Размер зерен в основном составляет 4 – 6 мкм. Размер пор составил 7 – 30 мкм. Линейная усадка образцов по-

Литература:

1. Строганова Е.Е., Михайленко Н.Ю. Материалы для медицины на основе кальцийфосфатных стекол //Техника и технология силикатов. – 2002. – Т. 9. – №. 3-4. – С. 42-46.
2. Свентская Н.В., Белецкий Б.И., Лукина Ю.С. Регулирование поровой структуры высокощелочных кальцийсиликофосфатных биоконпозиционных материалов для костно-пластической хирургии //Техника и технология силикатов. – 2017. – Т. 24, №. 4, С. 17-23.
3. Лукина Ю.С., Осипова П.А., Свентская Н.В., Зайцев А.Е. Синтез и исследование свойств цемента для костной пластики //Техника и технология силикатов. – 2017. – Т. 24. – №. 2. – С. 13-18.
4. Беляков А.В., Лукин Е.С., Сафронова Т.В., Сафина М.Н., Путляев В.И. Пористые материалы на основе фосфатов кальция //Стекло и керамика. – 2008. – №. 10. – С. 17-19.
5. Safronova T.V., Putlyaev V.I. Powder systems for calcium phosphate ceramics //Inorganic Materials. – 2017. – Т. 53. – №. 1. – С. 17-26.
6. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В. Композиционная керамика, содержащая биорезорбируемую фазу //Стекло и керамика. – 2007. – №. 3. – С. 31-35.
7. Сафронова Т.В., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Кнотко А.В., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Порошок пирофосфата кальция, синтезированный из пирофосфорной кислоты и ацетата кальция, для получения биокерамики

сле обжига при этой температуре составила 4,6 %, истинная плотность материала составила 3,1 г/см³, относительная плотность составила 30%. Прочность образцов на сжатие после обжига при 1000°C составила 3,8 МПа.

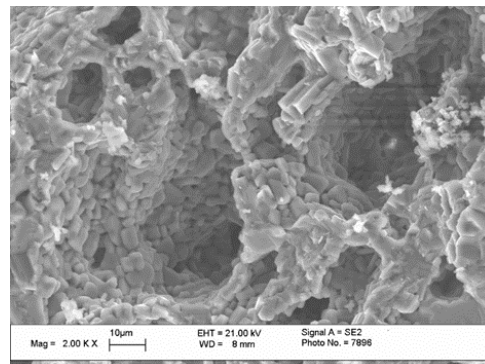


Рисунок 4. Микрофотография скола образца после обжига при 1000°C

Заключение. Пористый керамический биосовместимый материал на основе β -пирофосфата кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ был получен обжигом при 1000°C полуфабриката (цементного камня), фазовый состав которого сформировался в результате кислотно-основного взаимодействия исходных компонентов с низкой растворимостью при затворении водой на стадии формования. Высококонцентрированная суспензия, включающая цитрат кальция тетрагидрат ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и монокальций фосфат моногидрат ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) благодаря образованию при твердении значительного количества замедлителя твердения (лимонной кислоты), подходит для использования пластического формования, включая экструзионную послойную печать.

Благодарность. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета. Данное исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (гранты №18-53-00034 и №18-29-11079).

References:

1. Stroganova E.E., Mikhailenko N.Yu. Materials for medicine based on calcium phosphate glasses // *Technique and technology of silicates*. – 2002. – Vol. 9. – №. 3-4. – P. 42-46.
2. Svetskaya N.V., Beletsky B.I., Lukina Yu.S. Regulation of the pore structure of high-alkaline calcium silicate biocomposite materials for bone and plastic surgery // *Technique and technology of silicates*. – 2017. – Vol. 24, №. 4, P. 17-23.
3. Lukina Yu.S., Osipov P.A., Svetskaya N.V., Zaitsev A.E. Synthesis and study of properties of cement for bone grafting // *Technique and technology of silicates*. – 2017. – Vol. 24. – №. 2. – P. 13-18.
4. Belyakov A.V., Lukin E.S., Safronova T.V., Safina M.N., Putlyaev V.I. Porous materials made from calcium phosphates // *Glass and Ceramics*. – 2008. – Vol. 65. – №. 9-10. – P. 337-339.
5. Safronova T.V., Putlyaev V.I. Powder systems for calcium phosphate ceramics // *Inorganic Materials*. – 2017. – Vol. 53. – №. 1. – P. 17-26.
6. Safronova T.V., Putlyaev V. I., Shekhirev M. A., Kuznetsov A. V. Composite ceramic containing a bioresorbable phase // *Glass and Ceramics*. – 2007. – Vol. 64. – №. 3-4. – С. 102-106.
7. Safronova T.V., Kurbatova S.A., Shatalova T.B., Knotko A.V., Yevdokimov P.V., Putlyaev V.I. Calcium Pyrophosphate Powder for Production of Bioceramics Synthesized from Pyrophosphoric Acid and Calcium Acetate // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2017. – Vol. 8. – №. 1. – P. 118-125.
8. Lee J.H., Chang B.S., Jeung U.O., Park K.W., Kim M.S., Lee C.K.

//Материаловедение. – 2016. – No. 7. – С. 41-48.

8. Lee J.H., Chang B.S., Jeung U.O., Park K.W., Kim M.S., Lee C.K. The first clinical trial of beta-calcium pyrophosphate as a novel bone graft extender in instrumented posterolateral lumbar fusion // Clinics in orthopedic surgery. – 2011. – Vol. 3. – No. 3. – P. 238-244.

9. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Иванов В.К., Кнот'ко А.В., Шаталова Т.Б. Порошковые смеси на основе гидрофосфата аммония и карбоната кальция для получения биосовместимой пористой керамики в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ //Новые огнеупоры. – 2015. – No. 9. – С. 45-53.

10. Bolarinwa A., Gbureck U., Purnell P., Bold M., Grover L.M. Cement casting of calcium pyrophosphate based bioceramics //Advances in Applied Ceramics. – 2010. – Vol. 109. – No. 5. – P. 291-295.

11. Gbureck U., Hölzel T., Biermann I., Barralet J.E., Grover L.M. – Preparation of tricalcium phosphate/calcium pyrophosphate structures via rapid prototyping //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2008. – Vol. 19. – No. 4. – P. 1559-1563.

12. Bohner M., Lemaître J., Ring T.A. Effects of sulfate, pyrophosphate, and citrate ions on the physicochemical properties of cements made of β -tricalcium phosphate-phosphoric acid-water mixtures //Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – Vol. 79. – No. 6. – P. 1427-1434.

13. Barralet J.E., Grover L.M., Gbureck U. Ionic modification of calcium phosphate cement viscosity. Part II: hypodermic injection and strength improvement of brushite cement //Biomaterials. – 2004. – Vol. 25. – No. 11. – P. 2197-2203.

The first clinical trial of beta-calcium pyrophosphate as a novel bone graft extender in instrumented posterolateral lumbar fusion // Clinics in orthopedic surgery. – 2011. – Vol. 3. – No. 3. – P. 238-244.

9. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Ivanov V.K., Knot'ko A.V., Shatalova T.B. Powders Mixtures Based on Ammonium Hydrophosphate and Calcium Carbonate for Preparation of Biocompatible Porous Ceramic in the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ System // Refractories and Industrial Ceramics. – 2016. – Vol. 56. – No. 5. – P. 502-509.

10. Bolarinwa A., Gbureck U., Purnell P., Bold M., Grover L.M. Cement casting of calcium pyrophosphate based bioceramics //Advances in Applied Ceramics. – 2010. – Vol. 109. – No. 5. – P. 291-295.

11. Gbureck U., Hölzel T., Biermann I., Barralet J.E., Grover L.M. – Preparation of tricalcium phosphate/calcium pyrophosphate structures via rapid prototyping //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2008. – Vol. 19. – No. 4. – P. 1559-1563.

12. Bohner M., Lemaître J., Ring T.A. Effects of sulfate, pyrophosphate, and citrate ions on the physicochemical properties of cements made of β -tricalcium phosphate-phosphoric acid-water mixtures //Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – Vol. 79. – No. 6. – P. 1427-1434.

13. Barralet J.E., Grover L.M., Gbureck U. Ionic modification of calcium phosphate cement viscosity. Part II: hypodermic injection and strength improvement of brushite cement //Biomaterials. – 2004. – Vol. 25. – No. 11. – P. 2197-2203.

Т.В. Сафронова¹, Ю.С. Лукина², С.П. Сивков², О.У. Тошев¹, Казакова Г.К.¹,

Т.Б. Шаталова¹, Я.Ю. Филиппов¹, К. В. Малютин³, Я. Азизян-Каландараз^{4,5}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (Россия, Москва)

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (Россия, Москва)

³Московский политехнический университет (Россия, Москва)

⁴Университет Мохагхе Ардебил, (Иран, Ардебиль)

⁵Сабаланский университет передовых технологий (Иран, Намин)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №18-53-00034 и №18-29-11079).

ABSTRACTS OF PAPERS PUBLISHED IN ISSUE

Potapova E.N., Krivoborodov Yu.R. Obtaining complex environmental permissions by enterprises industry of building materials: First results

Potapova E.N., Krivoborodov Yu.R. Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

The features of the transition to technological regulation in the field of environmental protection in the Russian Federation are described. The steps taken by cement manufacturing enterprises to obtain the first integrated environmental permits are shown.

Keyword: environmental protection, best available technologies, integrated environmental permits.

Samchenko S.V., Kudryashov N.I., Gurkin A.Yu. Thermodynamic evaluation of the effect of calcium carbonate on cement hydration

Samchenko S.V., Gurkin A.Yu. NRU MGSU Moscow state University of civil engineering, Moscow, Russia

Kudryashov N.I. Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

The use of calcium carbonate in the composition of cement compositions is considered from the point of view of its chemical activity during cement hydration. The activity of limestone (calcium carbonate) was determined from the standpoint of the thermodynamic probability of the occurrence of reactions when comparing the values of the isobaric-isothermal potential or Gibbs energy (ΔG_{298}) of the occurrence of reactions during cement hydration. The magnitude of the change in isobaric-isothermal potentials was found by calculating the $\Delta G = f(T)$ reactions in silicate systems based on known thermodynamic data. The values of the isobaric-isothermal interaction potential of calcium carbonate with cement minerals during its hydration and crystalline hydrates formed in this process are calculated. The possibility and preference of chemical reactions in cement compositions with calcium carbonate during cement hydration are analyzed. By the magnitude of the isobaric-isothermal potential ΔG_{298} , the degree of nonequilibrium of one or another reaction was estimated in real conditions. The thermodynamic assessment of the effect of calcium carbonate on cement hydration made it possible to substantiate the manifestation of the chemical activity of calcium carbonate when cement was added to the composition. The formation of calcium hydrocarboaluminate in cement compositions with limestone and the possibility of the formation of calcium hydrosilicates of different compositions in such compositions are theoretically justified. The theoretical conclusions made allow us to determine further experimental studies in cement compositions with calcium carbonate.

Keywords: process thermodynamics, isobaric-isothermal potential, cement hydration, calcium hydrocarboaluminate, calcium carbonate, limestone.

Kondrashenko V.I., Titov S.P., Kazakov A.A. Activation of cement in the mill of the vortex type. Part 2. Changing the shape of cement particles

Kondrashenko V.I., Titov S.P., Kazakov A.A., Federal State Institution of Higher Education «Russian University of Transport» (RUT - MIIT), Moscow, Russia

The results of the analysis of the shape of Portland cement grains subjected to processing in a vortex type mill are presented. To evaluate the shape of cement particles, a dimensionless criterion is proposed, which is an elevated ratio of the particle area to the square of its perimeter length. Using the proposed criterion, the scientific hypothesis on increasing the activity of cement by modifying the shape of cement particles processed in a vortex type mill, which consists in giving the particles a more rounded shape, is confirmed. To assess the shape of the particles, a region of rational integer values of the order of the proposed criterion is established.

Keywords: activation, vortex type mill, particle shape criterion, particle embossment, properties of Portland cement

Calcium pyrophosphate ceramics obtained via firing of cement stone

T.V. Safronova¹, Yu.S. Lukina², S.P. Sivkov², O.U. Toshev¹, G.K. Kazakova¹, T.B. Shatalova¹, Ya.Yu. Filippov¹, K.V. Malyutin³, Ya. Azizyan-Kalandarag^{4,5}

¹ Lomonosov Moscow state University (Russia, Moscow)

² Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Russia, Moscow)

³ Moscow Polytechnic University (Moscow, Russia)

⁴ University of Mohaghegh Ardabili (Iran, Ardabil)

⁵ Sabalan University of Advanced Technologies (Iran, Namin)

Ceramics based on β -calcium pyrophosphate β -Ca₂P₂O₇ were obtained by firing of samples formed from a paste including water, monocalcium phosphate monohydrate Ca(H₂PO₄)₂·H₂O and calcium citrate tetrahydrate Ca₃(C₆H₅O₇)₂·4H₂O at the molar ratio Ca/P=1. According to XRD data, the sample after hardening and drying included brushite CaHPO₄·2H₂O, monetite CaHPO₄, and monocalcium phosphate monohydrate Ca(H₂PO₄)₂·H₂O. After firing at 1000°C, the phase composition of the ceramic was represented by β -calcium pyrophosphate β -Ca₂P₂O₇. The paste of the suggested composition can be used for plastic molding of pre-ceramic samples and products, including extrusion layer-by-layer printing. Ceramics obtained by firing of cement stone formed from the described hardening paste can be used as resorbable materials for bone implants.

Keywords: monocalcium phosphate monohydrate, calcium citrate tetrahydrate, chemical binding, brushite, monetite, phase transformations, calcium pyrophosphate, ceramics

Alimov L.A., Voronin V.V., Larsen O.A. Assessment of the influence of concrete components on the formation of its structure and properties

Alimov L.A., Voronin V.V., Larsen O.A. NRU MGSU Moscow state University of civil engineering, Moscow, Russia

The main statements on structural and technological theory are considered. The influence of concrete components on structure formation and properties is obtained by their quantitative values. The presented structural and technological characteristics are common for concrete and concrete mixture. It is possible to optimize the composition of concrete, based on the dependencies of the type "composition-structure-properties". This approach creates the basis for computer modeling on the concrete structure and properties. By the use of various supplementary cementitious materials it is possible to optimize the composition by mathematical models "structure-properties" and by establishing three argumentative characteristics. These include: the volume concentration of cement paste in concrete, the affective water-cement ratio at the end of the formation period of the structure and the hydration degree of cement.

Keywords: cement paste, mortar and concrete mixture, structural and technological characteristics, period of structure formation, structure, properties.

Samchenko S.V., Abramov M.A., Egorov E.S. Features of cement paste hydration and hardening processes with the addition of hydrated cement

Samchenko S.V., Egorov E.S. NRU MGSU Moscow state University of civil engineering, Moscow, Russia

Abramov M.A. Yaroslavl State Technical University, Russia

The article is about application calorimetry method for influence investigation of the additive of pre-hydrated cement slurry (PHC) on cement hydration. Pre-hydration of the cement lasted 2, 4, 6 hours with forced mixing at W/C equal to 0.7. The results of heat measurement were obtained by using a simple calorimeter. The test was carried out for 28 hours. It is shown that the addition of PHC2-10%, PHC4-10% and PHC6-10% leads to an offset the peak of heat generation by 1.5, 2.4, 2.5 hours earlier. It is concluded that this additive leads to intensification of heat generation and, consequently, affects the hydration of cement, as well as the properties of cement paste and stone. The obtained conclusions about the acceleration of hydration, setting time and hardening cement paste are correlated with earlier tests of strength and setting time.

Keywords: addition in concrete, heat of hydration, kinetic of hardening, setting time, calorimeter.

Gusev B.V., Krivoborodov Yu.R., Potapova V.A. Possibility of secondary application concrete breaker

Gusev B.V. President of the International and Russian Engineering Academies, Doctor of Technical Sciences, Professor, member of the Russian Academy of Sciences.

Krivoborodov Yu.R. Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

The authors raised the issue of the secondary use of concrete scrap and substandard reinforced concrete products. Analysis of the experience of using concrete scrap in the practice of building materials science showed that the use of these wastes in production has not been fully explored in the field of technology for building materials and products. In this article, a physicochemical study of the properties of concrete scrap is carried out.

Keywords: secondary concrete, concrete breaker, differential - thermal analysis, physicochemical analysis, substandard construction products, compressive and bending strength, construction, concrete, cement paste.

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ

Международный журнал
по вяжущим, керамике, стеклу и эмалям
Том 27, № 1

Издатель РХТУ им. Д. И. Менделеева

Редактор и корректор Т. В. Кузнецова
Верстка Н. Н. Морозова

Подп. к печ. 25.03.2020. Печ. л. 4,0. Усл. печ. л. 4,1. Формат 60х90/8
Печать офсетная. Заказ 15. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии РХТУ им. Д. И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., 9
