

На правах рукописи



Северенкова Валерия Васильевна

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации Акционерном обществе «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина»

Научный руководитель: **Харитонов Дмитрий Викторович**,
доктор технических наук, заместитель директора научно-производственного комплекса по производственной деятельности – начальник цеха, АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина»

Официальные оппоненты: **Брыков Алексей Сергеевич**,
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Косенко Надежда Федоровна,
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии керамики и электрохимических производств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Защита диссертации состоится «05» октября 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.1.078.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН <https://www.imet.ac.ru>. Автореферат диссертации размещен на официальных сайтах ИМЕТ РАН <https://www.imet.ac.ru> и ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.078.04,
кандидат геолого-минералогических наук



Ивичева С.Н.

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день существуют различные способы формования керамических изделий, но одним из наиболее распространенных является шликерное литье в пористые формы. Данным способом изготавливают как тонкостенные изделия простых форм, так и толстостенные крупногабаритные сложнопрофильные керамические изделия. Традиционным материалом, который используется для изготовления пористых форм, является гипсовое вяжущее на основе α - или β -полугидратов сульфата кальция.

Благодаря простоте технологии получения, относительно низкой стоимости, отличной способности повторять контуры сложнопрофильных изделий, удовлетворительным характеристикам прочности и водопоглощающей способности гипс продолжает занимать лидирующие позиции среди формовочных материалов. Однако он имеет некоторые недостатки, основным из которых является небольшой срок службы форм из-за быстрого ухудшения состояния активной поверхности и снижения фильтрующей способности в процессе эксплуатации, что приводит к постепенному снижению качества получаемых керамических заготовок.

С увеличением объемов производства керамических изделий технического назначения повышение качества и производительности гипсовых форм становятся важными и актуальными задачами, которые могут быть решены путем разработки и модифицирования составов гипсовых формовочных материалов.

Развитие области знаний, касающихся технологии производства пористых гипсовых форм для литья керамических изделий, включая поиск эффективных методов повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик материала форм, в настоящее время является актуальным направлением исследований.

Степень разработанности темы

Современные научные работы по исследованию свойств гипсовых вяжущих в основном направлены на улучшение характеристик материалов, используемых при производстве изделий строительного назначения. Однако существует область применения гипса в производстве пористых форм для керамической промышленности, в которой остаются открытыми вопросы повышения эксплуатационных характеристик форм, учитывающие технологические особенности их изготовления.

Известно, что в последние десятилетия для повышения механических характеристик гипсовых материалов все чаще используют пластифицирующие добавки. Они представляют собой органические полимеры с высокой молекулярной массой, содержащие несколько полярных групп, которые придают им водорастворимость. Большинство научных работ, связанных с использованием данных добавок, ориентировано на исследование характеристик цементных систем. Однако вопросы модифицирования современными пластификаторами гипсовых систем являются недостаточно изученными. Материалы на гипсовой основе отличаются от цементных по многим аспектам, таким как фазовый состав, морфология кристаллов, реология, гидратация и твердение. Поэтому, исследования влияния пластифицирующих добавок на свойства гипсовых материалов являются необходимыми для оценки эффективности их применения в данных системах и расширения областей применения данных материалов.

Исследования зарубежных и отечественных ученых о влиянии пластифицирующих добавок на свойства вяжущих материалов, в большей степени касаются таких характеристик как прочность, сроки схватывания, пористость и коэффициент размягчения. Изучение данных характеристик актуально для строительных материалов. Между тем, для гипсовых материалов, используемых при изготовлении пористых форм в керамическом производстве, важное значение имеют и другие, в частности, поровая структура, водопоглощающая способность, прочность и сроки схватывания при повышенном водогипсовом соотношении. Вышеуказанные характеристики в совокупности определяют качество пористых форм, их долговечность и влияют на параметры набора керамической массы изготавливаемых заготовок.

В научной литературе встречается весьма ограниченное количество работ, посвященных теме исследования свойств гипсовых материалов, модифицированных пластифицирующими добавками, для эффективного применения в керамическом производстве. Кроме того, отсутствуют систематические данные о свойствах гипсовых материалов, полученных из смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция.

Цель и задачи

Целью настоящей работы является получение гипсового материала на основе сульфата кальция, модифицированного пластифицирующими добавками, для изготовления пористых форм с повышенными эксплуатационными характеристиками, используемых в керамической промышленности.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд следующих **задач**:

1. Изучить технологические особенности изготовления крупногабаритных пористых форм для литья керамических изделий; определить оптимальные параметры изготовления для достижения высокого качества их формирующей поверхности.
2. Определить влияние фазового состава на свойства смешанных гипсовых вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция; выбрать состав смеси, удовлетворяющий требованиям высокой прочности при сохранении высокой водопоглощающей способности.
3. Изучить физико-механические свойства вяжущих материалов на основе сульфата кальция, модифицированных пластифицирующими добавками.
4. Исследовать влияние природы и концентрации пластифицирующих добавок на процесс гидратации гипсового вяжущего и его поровую структуру.
5. Определить оптимальный состав модифицированной формовочной смеси для эффективного применения в керамической промышленности с целью изготовления пористых форм с высокой обрабатываемостью.

Научная новизна результатов работы:

1. Разработаны принципы получения прочных гипсовых материалов, применяемых в изготовлении пористых форм для литья керамических заготовок из водных шликеров, заключающиеся в использовании смеси вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция и модифицировании их пластифицирующими добавками на меламинформальдегидной или поликарбоксилатной основе.
2. Изучены закономерности влияния природы, структуры и концентрации пластифицирующих добавок на физико-механические характеристики гипсового материала, полученного из смеси крупнокристаллической (α -) и мелкокристаллической (β -) модификаций полугидрата сульфата кальция. Установлено, что максимальную водоредуцирующую способность при минимальной концентрации проявляют пластифицирующие добавки поликарбоксилатного типа, содержащие в структуре молекул полимера гидроксильные группы; этим обуславливается эффективность их действия и высокая прочность материала, полученного в системах на основе сульфата кальция.
3. Установлено, что введение пластифицирующей добавки поликарбоксилатного типа в количестве до 0,1 мас. % в состав гипсовой смеси, приводит к формированию развитой мелкопористой структуры гипсового материала, обеспечивающей равномерную скорость капиллярного всасывания влаги из шликера в процессе набора керамической заготовки и ее равноплотность по толщине.

Практическая значимость результатов работы:

1. Предложены оптимальные технологические параметры процесса изготовления крупногабаритных гипсовых форм для литья керамических изделий, включая температуру воды затворения, время засыпки гипса в воду, время выдержки и перемешивания смеси. Указанные параметры позволяют получить качественную рабочую поверхность и стабильность свойств изготавливаемых пористых форм.

Получен патент на изобретение №2796118 «Способ изготовления гипсовых форм для литья керамических изделий» (заявка №2022127947 от 28.10.2022 г.).

2. Определены оптимальные концентрации пластифицирующих добавок на меламинформальдегидной и поликарбоксилатной основе для применения со смесью вяжущих из α - и β -полугидратов сульфата кальция, позволяющие получить прочный пористый материал.

3. Показано, что наилучшими свойствами обладают гипсовые материалы, полученные из смеси полугидратов сульфата кальция α - и β -модификаций, взятых в соотношении 60:40, модифицированных пластифицирующей добавкой на поликарбоксилатной основе, введенной в смесь полугидратов сульфата кальция в количестве до 0,1 мас. %.

Разработанный состав модифицированного гипсового материала и способ его получения могут быть использованы для изготовления форм, предназначенных для литья крупногабаритных заготовок из водных шликеров, с целью улучшения их эксплуатационных характеристик.

4. Установлена взаимосвязь между свойствами материала крупногабаритных пористых форм и качеством получаемых в них керамических заготовок. Выявлено, что использование для изготовления пористых форм гипсовой смеси на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция, модифицированной пластифицирующей добавкой поликарбоксилатного типа, благодаря проявлению водоудерживающего эффекта обеспечивает равнопористость гипсового материала по высоте формы, что приводит к равномерному распределению плотности по высоте керамической заготовки.

5. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при создании составов гипсовых смесей различного назначения, а также при разработке эффективных пластификаторов отечественного производства.

Методология и методы исследования

Физико-механические свойства гипсовых материалов определяли в соответствии с ГОСТ 23789-2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний». Структурные особенности гипсового камня исследовали при помощи электронного микроскопа EVO 40 XVP (Zeiss). Определение размера пор гипсового материала осуществляли методом низкотемпературной адсорбции (БЭТ). Исследование ИК-спектроскопии образцов пластифицирующих добавок проводили при помощи инфракрасного Фурье-спектрометра Nicolet iS50. Изучение кинетики набора керамической массы в пористых гипсовых формах проводили согласно методике, основанной на определении изменения толщины набираемой стенки в процессе формования заготовок. Определение кажущейся плотности керамического материала заготовок осуществляли методами ультразвукового контроля, а также гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 2409-2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения».

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Для изготовления крупногабаритных пористых гипсовых форм с высоким качеством рабочей поверхности, предназначенных для литья керамических заготовок из водных шликеров, важными технологическими параметрами приготовления гипсового теста являются: фазовое соотношение α/β модификаций полугидрата сульфата кальция, температура воды затворения, продолжительность засыпки и выдержки гипса в воде, режим перемешивания реакционной смеси.

2. Высокий уровень физико-механических и эксплуатационных характеристик гипсовых материалов, полученных из вяжущих на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция, достигается за счет введения в состав гипсовой смеси пластифицирующих добавок.

3. Эффективность действия пластифицирующих добавок на меламинформальдегидной и поликарбоксилатной основе, заключающаяся в формировании мелкопористой структуры, снижении водопотребности и увеличении прочности гипсового материала, зависит от структуры пластификаторов и их концентрации в реакционной смеси.

4. Качество крупногабаритных керамических заготовок обеспечивается равнопористостью гипсового материала по высоте формы благодаря проявлению водоудерживающего эффекта пластифицирующей добавки поликарбоксилатного типа в составе формовочной смеси на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция.

5. Комплексная оценка экспериментальных данных о сроках схватывания, прочности и пористости гипсового материала, полученного из формовочной смеси на основе α - и β -полугидратов сульфата кальция, а также кинетике набора керамической массы в пористых формах является необходимым условием при разработке составов гипсовых материалов для изготовления крупногабаритных форм с улучшенными эксплуатационными характеристиками, предназначенных для литья заготовок из водных шликеров.

Личный вклад автора заключается в постановке задач, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, систематизации теоретических данных, обработке полученных экспериментальных данных, внедрении технических решений в технологический процесс производства керамических изделий, а также подготовке публикаций по теме исследования.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием комплекса современных методов исследования свойств и структуры гипсовых материалов, применением оборудования с высокой точностью результатов испытаний, воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов с литературными данными.

Результаты исследования представлены на всероссийских и международных конференциях: VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 2018 г.; XXII Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», г. Обнинск, 2019 г.; XXII, XXIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулѐва и Н.М. Кижнера, г. Томск, 2021 г., 2022 г.; XIX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 2022 г.; Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения», г. Томск, 2022 г.

Результаты диссертационной работы нашли применение в производстве керамических изделий при изготовлении пористых гипсовых форм в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» (г. Обнинск).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 10 публикациях, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК, и 1 статья в журнале, индексируемом международными базами данных (Web of Science, Chemical Abstracts). Получен 1 патент на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованных сокращений и списка литературы из 131 наименования. Объем диссертации составляет 139 страниц машинописного текста, включая 51 рисунок и 21 таблицу.

2 ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведены актуальность и степень разработанности темы исследования, цели и задачи, научная новизна, практическая значимость работы, методология и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов работы.

Первая глава содержит анализ литературы о современном состоянии вопросов применения гипсовых материалов в керамической промышленности. Рассмотрены особенности различных фаз сульфата кальция, механизмы гидратации и твердения гипсового вяжущего. Также изучены способы повышения эксплуатационных характеристик гипсовых форм, основанные на использовании смешанных вяжущих на основе сульфата кальция и пластифицирующих добавок. Изложены основные требования, предъявляемые к гипсовым формам для литья керамических изделий.

Во второй главе представлены характеристики применяемых в работе материалов и методов исследования. Приведены характеристики гипсовых вяжущих и пластифицирующих

добавок. Изложены методики подготовки и приготовления гипсовых материалов, исследования физико-механических свойств и поровой структуры гипсовых материалов, исследования кинетики тепловыделения в процессе гидратации гипсовых вяжущих, изучения кинетики набора керамических изделий в гипсовых формах, определения плотности керамических заготовок.

В третьей главе приведены результаты исследования технологических параметров изготовления пористых гипсовых форм для литья крупногабаритных керамических изделий.

Качество поверхности крупногабаритной гипсовой формы зависит от многих факторов, включая технологические параметры процесса изготовления. Точность количественного соотношения компонентов, температура воды затворения, время засыпки, выдержки и перемешивания гипса с водой, скорость перемешивания – всё это в совокупности определяет работоспособность гипсовой формы для литья керамических заготовок.

Изучение влияния температуры воды затворения на свойства получаемого гипсового материала показало, что оптимальным для изготовления крупногабаритных пористых форм является диапазон от 10 °С до 20 °С. Данный диапазон обеспечивает оптимальные сроки схватывания гипсового теста, его удобоукладываемость и беспрепятственную заливку в крупногабаритный каркас формы.

Значительное влияние на технологические свойства гипсового теста оказывает время перемешивания. Длительность перемешивания, которая в зависимости от состава смеси и особенностей технологии может составлять от нескольких секунд до нескольких минут, решающим образом изменяет подвижность и сроки схватывания смеси, а также прочность гипсового материала.

В работе было изучено влияние времени и режима перемешивания гипса с водой на сроки схватывания гипсового теста и качество получаемого материала. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние времени и скорости перемешивания на сроки схватывания гипсового теста и наличие дефектов на поверхности формы

Время перемешивания гипса с водой, мин	Режим перемешивания*	Сроки схватывания, мин		Количество раковин на рабочей поверхности формы, шт/м ²
		начало	конец	
2,0	1	20,5	26,5	20-25
	2			10-20
2,3	1	19,5	25,0	5-10
	2			5-10
2,5	1	18,0	23,5	5-10
	2			0-5
2,7	1	17,5	22,5	0-5
	2			0-2
2,8	1	17,0	22,0	0-5
	2			0-2
3,0	1	17,0	21,5	5-10
	2			0-5
3,5	1	16,5	20,5	10-15
	2			10-15
4,0	1	16,0	20,0	15-20
	2			10-15

*Режим перемешивания:

1 – на протяжении всего времени с одной скоростью ~500 об/ мин;

2 – в два этапа: 1) на протяжении 2/3 времени перемешивания – со скоростью ~500 об/ мин, затем 2) 1/3 времени перемешивания – со скоростью ~150 об/мин.

Для мешалки спирального типа был подобран оптимальный режим перемешивания гипса с водой, заключающийся в поэтапном изменении скорости вращения. Сущность метода заключается в следующем. На первом этапе скорость вращения составляет ~ 500 об/мин, перемешивание при заданной скорости осуществляется в течение $2/3$ от общего времени. На втором этапе скорость вращения снижают до ~ 150 об/мин и продолжают перемешивать в течение оставшихся $1/3$ от общего времени. Таким образом, перед завершением процесса перемешивания снижается количество вовлекаемого в раствор воздуха, присутствие которого непосредственно сказывается на качестве гипсовой поверхности форм в виде пор и раковин крупного размера (диаметром более 3 мм).

Предложенный метод в совокупности с выбором оптимального времени перемешивания позволил сократить число дефектов в виде раковин на рабочей поверхности форм на 50-100 %.

В четвертой главе изложены результаты исследования свойств и структуры гипсовых материалов, полученных из смеси вяжущих, состоящих из полугидрата сульфата кальция α - и β -модификаций в различном соотношении.

В работе использовали гипсовые вяжущие на основе: α -полугидрата сульфата кальция (α -ПГ) – марки ГВВС-16 (Г-16) (ЗАО «Самарский гипсовый комбинат»), β -полугидрата сульфата кальция (β -ПГ) – марки Г-5 БП (Г-5) (ООО «Пешеланский гипсовый завод»). Вяжущие смешивали в различном соотношении с шагом 10 % по массе перед засыпкой в воду затворения. Результаты определения свойств гипсовых композиций представлены на рисунках 1-2.

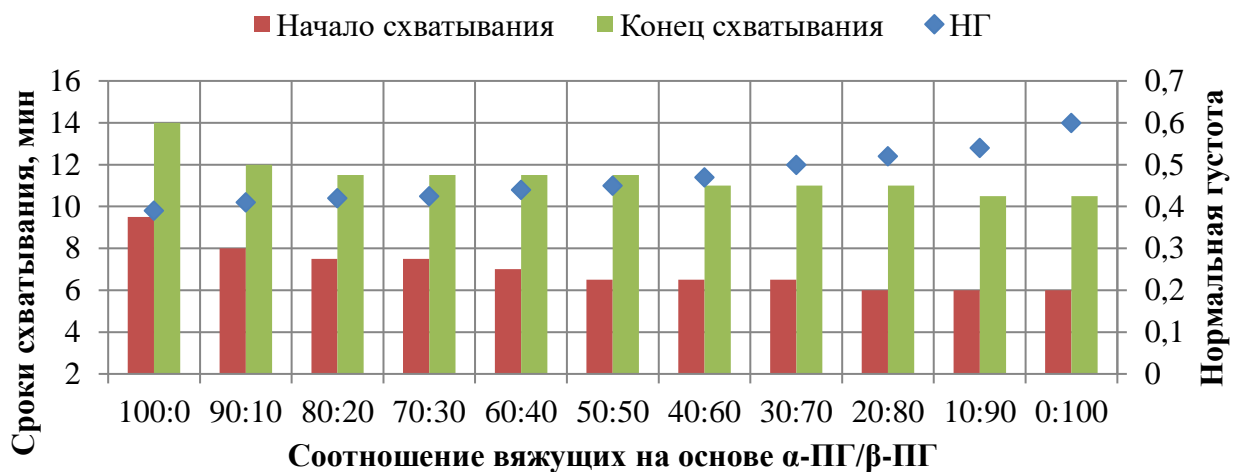


Рисунок 1 – Изменение нормальной густоты и сроков схватывания в зависимости от состава гипсовой композиции

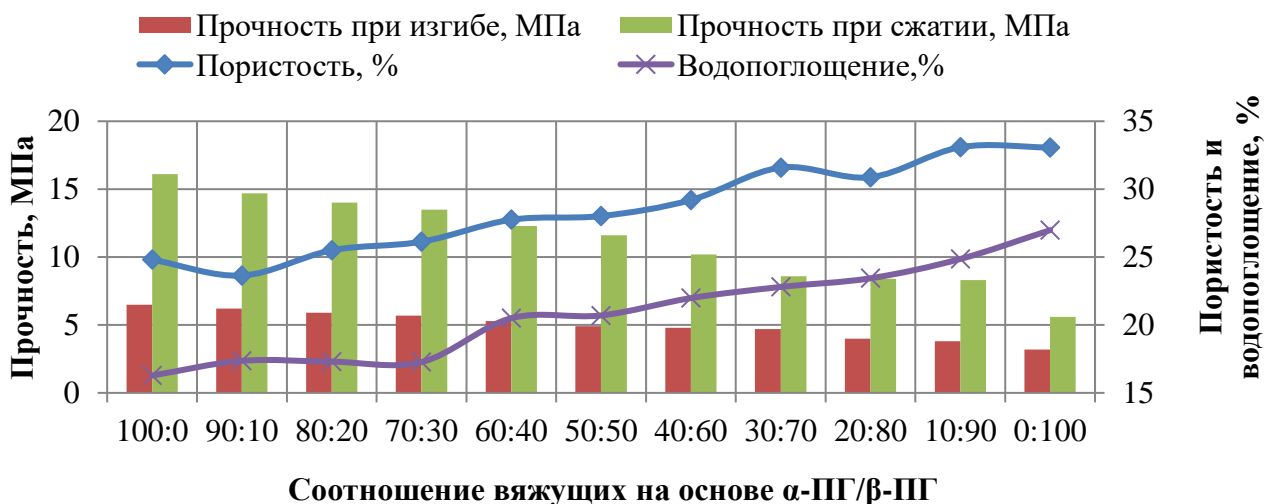


Рисунок 2 – Изменение прочности, пористости и водопоглощения в зависимости от состава гипсовой композиции

Преобладание доли α -ПГ в составе смеси обеспечивает увеличенные сроки схватывания гипсового теста и высокую прочность затвердевших образцов. Вместе с тем, нормальная густота гипсового теста, пористость и водопоглощение образцов повышаются с увеличением содержания β -ПГ. Влияние состава вяжущего на вышеописанные характеристики обусловлено структурой и свойствами каждой модификации в отдельности.

Полученные результаты показали, что содержание β -полугидрата сульфата кальция в составе вяжущего в количестве более 50 % по массе снижает прочность гипсового материала в 1,5-2 раза, поэтому использование данных составов в качестве формовочных смесей нецелесообразно, так как это приводит к низкому сроку службы форм.

Присутствие в составе вяжущего от 10 до 40 % β -полугидрата сульфата кальция обеспечивает увеличение значений пористости и водопоглощения материала. Причем наличие β -ПГ в диапазоне от 10 до 30 % повышает водопоглощение вяжущего по сравнению с высокопрочным гипсом, примерно одинаково (на 6 %). В то время как, наличие β -ПГ в количестве 40 %, приводит к увеличению водопоглощения на 25 %, что является положительным фактором при выборе оптимального состава вяжущего для формовочной смеси.

Для анализа поровой структуры гипсового камня, полученного из смеси вяжущих в различном соотношении, также были проведены испытания по определению капиллярного водопоглощения W_k . Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Капиллярное водопоглощение W_k гипсового материала различного состава

№ п/п	Состав, мас. %		W_k , кг/(м ² ·мин ^{0,5})		
	α -ПГ	β -ПГ	НГ	В/Г= 0,6	В/Г = 0,8
1	100	-	0,9	1,6	1,1
2	70	30	1,0	1,7	1,4
3	60	40	1,0	1,8	1,7
4	50	50	1,1	1,9	1,7

Установлено, что независимо от состава вяжущего при увеличении водогипсового соотношения до определенного предела капиллярное водопоглощение повышается, а затем снова снижается. Так, W_k для образцов, изготовленных из гипсового теста стандартной консистенции, составляет 0,9-1,1 кг/(м²·мин^{0,5}), а при увеличении В/Г до 0,6 W_k составляет 1,6-1,9 кг/(м²·мин^{0,5}). Это объясняется увеличением общей пористости материала за счет повышения содержания воды, избыток которой формирует пористую структуру затвердевшего гипсового камня. Дальнейшее увеличение В/Г до 0,8 привело к снижению показателя W_k , причем снижение для образцов из α -полугидрата сульфата кальция более выраженное (на 31 %), чем для образцов из смеси α - и β -полугидратов сульфата кальция (на 5,5 %). Данное явление связано с тем, что при повышении общей пористости материала в нем не увеличивается количество капиллярных пор, а растет и преобладает число более крупных и замкнутых. Разница в степени снижения W_k объясняется составом вяжущего – наличие β -полугидрата сульфата кальция повышает водопотребность материала, а значит предел эффективного водогипсового соотношения выше, чем для материала с меньшей водопотребностью (α -ПГ).

Учитывая полученные результаты испытаний, можно сделать вывод о том, что в качестве формовочной смеси целесообразно использование состава вяжущего, включающего 60 % α -ПГ и 40 % β -ПГ. Применение данного состава позволит получить высокие значения пористости и водопоглощения материала не за счет увеличения доли воды затворения, а за счет структурных особенностей комбинации α - и β -полугидратов сульфата кальция.

В пятой главе представлены результаты исследования свойств и структуры гипсовых материалов, модифицированных пластифицирующими добавками на меламинформальдегидной и поликарбоксилатной основе; рассмотрена эффективность применения пластифицирующих добавок в гипсовой системе при повышенных водогипсовых соотношениях.

В работе использовали добавки на меламинаформальдегидной (СМФ1 - Melment F 15 G, СМФ2 – Мелаксол 45 (МФ)) и на поликарбоксилатной основе (ПК1 – Melflux 5581 F, ПК2 – Sika ViscoCrete-G2, ПК3 – PC-1701, ПК4 – DM-907, ПК5 – Sika ViscoCrete 225 P). Пластифицирующие добавки вводили в воду затворения перед смешиванием с гипсовым вяжущим.

На рисунке 3 представлены данные о снижении значений нормальной плотности гипсового теста с повышением концентрации пластифицирующих добавок.

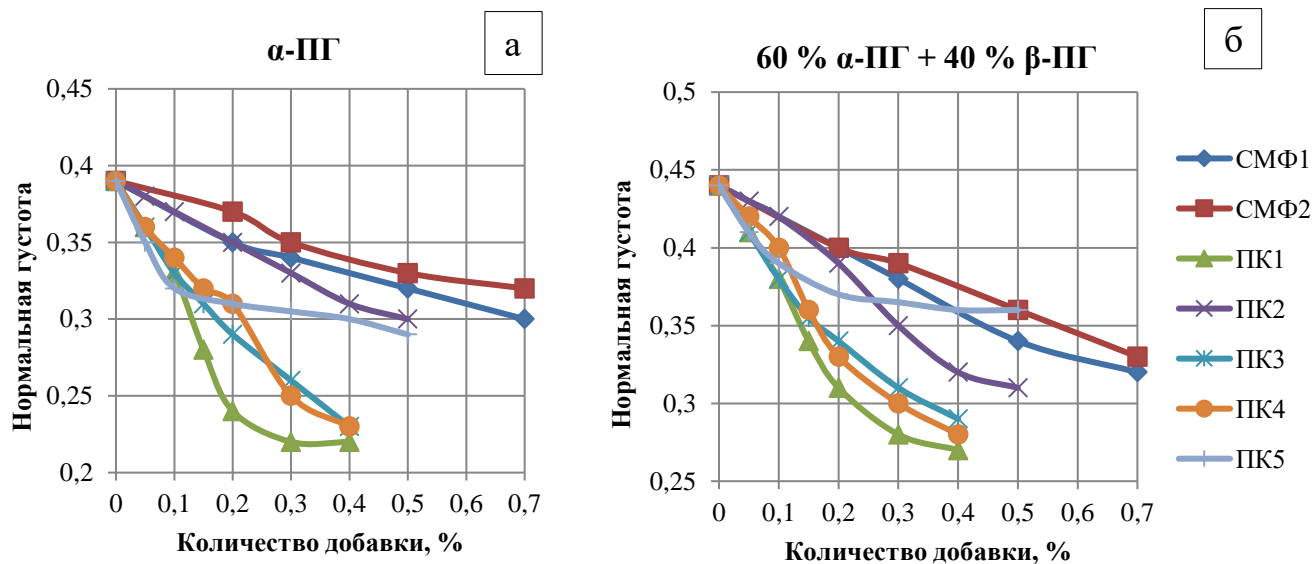


Рисунок 3 - Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на изменение нормальной плотности гипсового теста, полученного: а – из вяжущего на основе α -ППГ; б – из вяжущего, состоящего из смеси на основе 60 % α -ППГ + 40 % β -ППГ

Установлено, что как для гипсового теста из α -ППГ, так и для теста из смеси 60 % α -ППГ + 40 % β -ППГ, наибольшее водопонижение показывают добавки на поликарбоксилатной основе, наименьшее – на меламинаформальдегидной основе. Данное явление обусловлено различием механизма действия добавок, заключающееся в том, что помимо сил электростатического отталкивания, добавка поликарбоксилатного типа проявляет эффект стерического отталкивания частиц. Таким образом, водоредуцирующий эффект пластифицирующих добавок уменьшается в ряду: ПК1 > ПК3; ПК4 > ПК5 > ПК2 > СМФ1 > СМФ2.

Для дальнейшей оценки эффективности определяли прочность гипсового материала различного состава в зависимости от вида и концентрации модифицирующей добавки. Результаты испытаний представлены на рисунке 4.

Согласно полученным данным видно, что добавки поликарбоксилатного типа при меньших концентрациях (0,05-0,20 мас. %) оказывают большее влияние на прочностные характеристики затвердевшего гипсового материала, чем добавки на основе сульфированного меламинаформальдегида при высоких концентрациях (0,20-0,70 мас. %).

Максимальное увеличение прочности при сжатии для обоих исследованных составов вяжущего наблюдается при использовании поликарбоксилатного пластификатора ПК1 в количестве 0,2 мас. %. В данном случае, прочность при изгибе модифицированного материала на основе α -ППГ повысилась на 13 %, на основе смеси 60 % α -ППГ + 40 % β -ППГ – на 25 %. Прочность при сжатии модифицированного материала на основе α -ППГ увеличилась на 116 %, на основе смеси 60 % α -ППГ + 40 % β -ППГ – на 97 %.

Добавки на меламинаформальдегидной основе СМФ1 и СМФ2 показали одинаковую эффективность. При этом, максимальное увеличение прочности для материала на основе α -ППГ зафиксировано при концентрации, равной 0,5 мас. % (при изгибе – на 19-21 %, при сжатии – на 39-44 %), а для материалов на основе смеси 60 % α -ППГ + 40 % β -ППГ – при меньшей концентрации, равной 0,3 мас. % (при изгибе – на 17-21 %, при сжатии – на 26-30 %).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что снижение прочностных характеристик смешанного гипсового материала может быть практически полностью компенсировано введением в состав смеси различного количества пластифицирующих добавок в зависимости от их природы и структуры.

Пластифицирующие добавки по снижению эффективности их действия на прочность гипсового материала можно расположить в ряду следующим образом: ПК1 > ПК3; ПК4 > ПК2 > ПК5 > СМФ1; СМФ2.

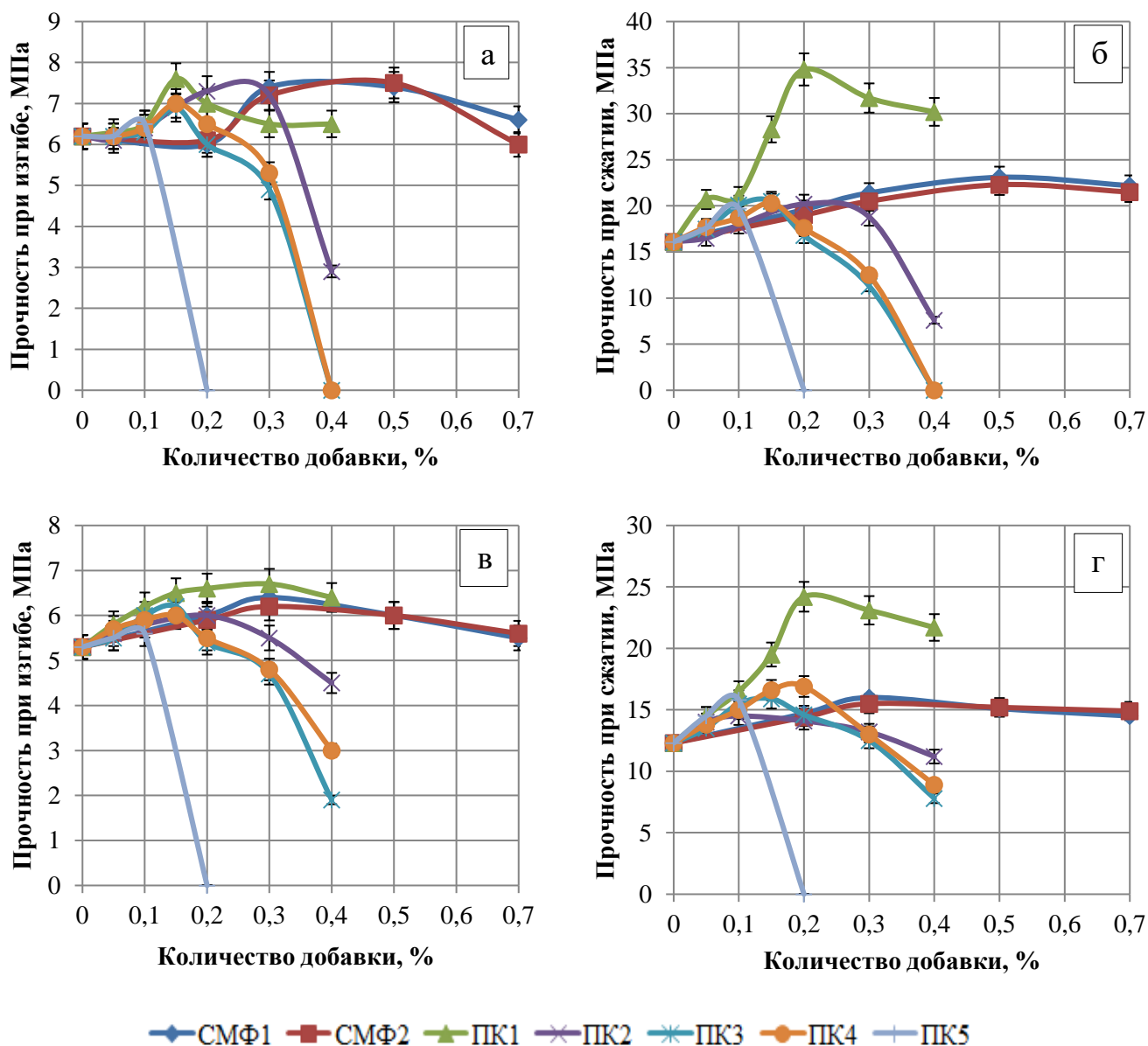


Рисунок 4 - Влияние вида и количества пластифицирующих добавок на прочность гипсового материала, полученного: а, б – из вяжущего на основе α -ПГ; в, г – из вяжущего, состоящего из смеси на основе 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ

Одним из важных показателей при изготовлении крупногабаритных пористых форм также является скорость схватывания гипсового теста. Так, если гипсовое тесто начнет схватываться слишком быстро, заливка в металлический каркас формы будет затруднена и может привести к появлению дефектов в виде трещин, раковин и разноплотности.

На рисунке 5 представлены графики изменения времени начала схватывания в зависимости от вида и количества пластифицирующих добавок. Выявлено, что введение сульфированной меламинаформальдегидной добавки практически не меняет сроки схватывания гипсового теста, а пластификаторы на поликарбоксилатной основе значительно их замедляют.

Замедление твердения системы в присутствии добавок поликарбоксилатного типа также подтверждено в работе путем определения температурных изменений гипсового материала в процессе гидратации вяжущего.

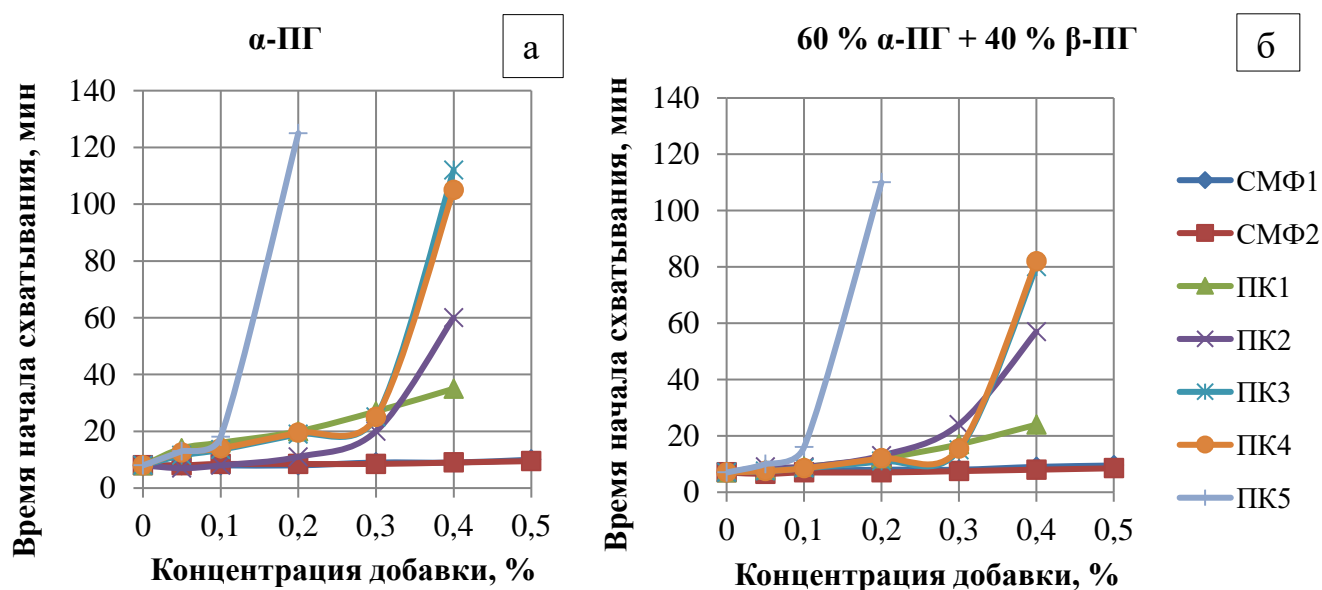


Рисунок 5 - Влияние вида и концентрации пластифицирующих добавок на время начала схватывания гипсового теста, полученного из вяжущих разного состава: а – α -ППГ; б – 60 % α -ППГ + 40 % β -ППГ

Отличия во влиянии изученных модифицирующих добавок на сроки схватывания, связаны с различиями механизмов их действия в гипсовых системах. Значительное замедление схватывания гипсового теста с поликарбоксилатной добавкой обусловлено комбинированным действием на частицы вяжущего факторов электростатического и стерического отталкивания. При этом стерическая составляющая механизма действия поликарбоксилатной добавки зависит от длины её боковых цепей. Чем длиннее боковые ответвления пластификатора, тем более выражен эффект стерического отталкивания частиц гипса. Кроме того, с увеличением концентрации добавки при низком водогипсовом соотношении повышается вклад сил стерического отталкивания.

В отличие от поликарбоксилатной добавки, суперпластификатор на меламинформальдегидной основе действует только благодаря силам электростатического отталкивания. Слабая замедляющая способность сульфированной меламинформальдегидной добавки объясняется расположением макромолекул в адсорбционном слое. Пространственно-сетчатое строение молекул добавок СМФ типа в меньшей степени влияет на процесс твердения вяжущего, чем линейное, характерное для добавок ПК типа.

Для определения различия между добавками на поликарбоксилатной основе была проведена ИК-спектроскопия их образцов. Результаты испытаний представлены на рисунке 6.

Анализ полученных результатов показал на кривых добавок ПК1, ПК3 и ПК4 наличие небольших минимумов при 3263 см^{-1} , характерных для колебаний связи –ОН.

Исходя из полученных данных ИК-спектроскопии добавок и свойств модифицированных ими гипсовых материалов, можно сделать вывод о том, что в системе на основе сульфата кальция наиболее эффективно использование поликарбоксилатных добавок, в структуре молекул которых присутствуют гидроксильные группы.

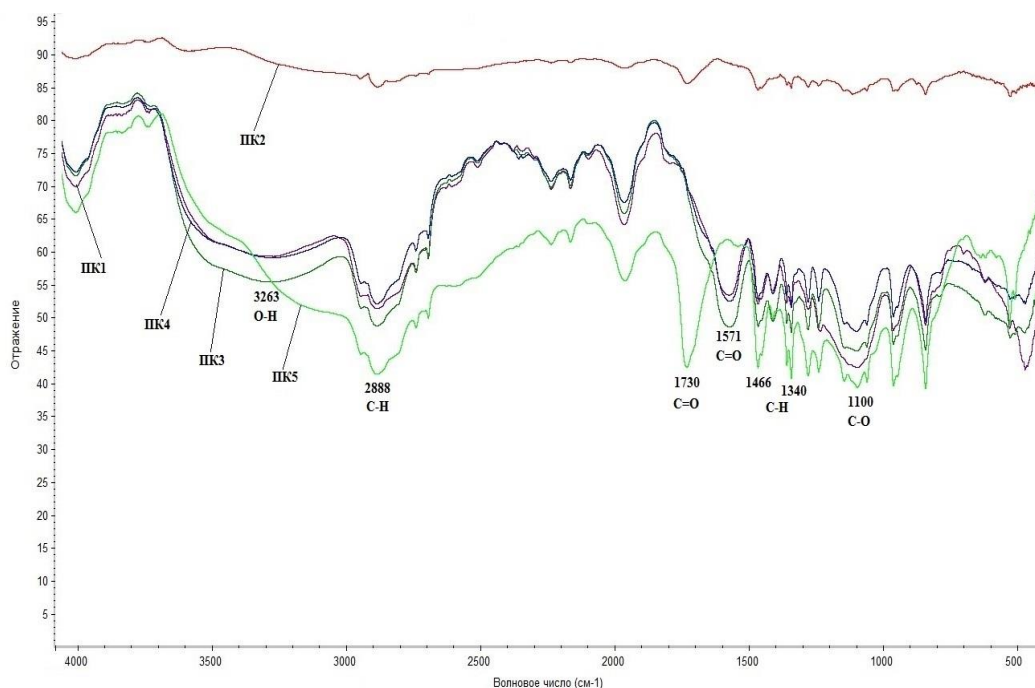


Рисунок 6 – ИК-спектры пластифицирующих добавок на полиакрилатной основе

На следующем этапе работ для оценки эффективности действия пластификаторов в рабочем растворе, используемом при изготовлении крупногабаритных форм, проводили исследование свойств в системе с повышенным водогипсовым соотношением.

Из ряда пластифицирующих добавок, исследованных в предыдущей части работ, для дальнейших исследований были выбраны СМФ1, ПК1 и ПК2, так как они имеют разную природу (СМФ и ПК), разную структуру (ПК1 и ПК2) и среди аналогичных проявляют максимальную эффективность.

На основании комплексной оценки физико-механических свойств гипсового материала, модифицированного пластифицирующими добавками, для проведения испытаний были выбраны оптимальные концентрации добавок: 0,1 мас. % ПК1, 0,2 мас. % ПК2 и 0,3 мас. % СМФ1. Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Выявлено, что использование пластифицирующих добавок при изготовлении крупногабаритных гипсовых форм позволяет снизить водогипсовое соотношение с 0,8 до 0,6-0,7 и при этом сохранить или увеличить сроки схватывания гипсового теста и прочность затвердевшего материала.

Повышенное содержание (более 0,2 мас. %) пластифицирующей добавки полиакрилатного типа замедляет схватывание гипсового теста до такой степени, что замедляется весь процесс изготовления пористой формы, следовательно, снижается производительность труда. Поэтому приготовление данного материала при В/Г более 0,7 является нецелесообразным.

Следует отметить, что максимальную эффективность в повышении прочности гипсового материала все так же проявляет полиакрилатная добавка ПК1. Снижение эффективности добавки ПК2 объясняется наложением действия высокой концентрации добавки и повышением содержания воды в гипсовом тесте, что в результате приводит к значительному замедлению схватывания и твердения материала, а также следствием проявления полиакрилатной добавкой воздухововлекающего эффекта, который при высоких концентрациях способствует образованию крупных пор и снижению прочности материала. Использование меламинформальдегидной добавки СМФ1 при В/Г = 0,6 нецелесообразно, так как в данном случае сроки схватывания материала являются неудовлетворительными для заливки крупногабаритной формы, при В/Г = 0,7 свойства модифицированного материала сопоставимы со свойствами образца с добавлением ПК1, однако в этом случае необходимо такое количество добавки, которое превышает концентрацию ПК1 в 3 раза.

Таблица 3 – Физико-механические характеристики модифицированного гипсового материала на основе смеси α -ПГ и β -ПГ при повышенном водогипсовом соотношении

№ п/п	Состав, мас. %					В/Г	Прочность, МПа		Водопоглощение W, %	Нач. схват. $\tau_{н.с.}$, мин
	α -ПГ	β -ПГ	СМФ1	ПК1	ПК2		$\bar{\sigma}_{изг.сух.} \pm S^*$	$\bar{\sigma}_{сж.сух.} \pm S^*$		
1	100	-	-	-	-	0,8	3,3 ± 0,3	11,2 ± 0,6	45,45	18,0
2	60	40	-	-	-	0,6	6,3 ± 0,4	14,9 ± 0,5	29,21	11,5
3	60	40	0,3	-	-		6,8 ± 0,4	18,0 ± 0,4	28,95	12,0
4	60	40	-	0,05	-		6,5 ± 0,3	18,0 ± 0,4	28,12	13,0
5	60	40	-	0,1	-		6,5 ± 0,3	18,1 ± 0,3	28,71	16,5
6	60	40	-	-	0,2		6,7 ± 0,5	16,3 ± 0,6	27,97	25,5
7	60	40	-	-	-		0,7	5,0 ± 0,3	13,0 ± 0,2	34,48
8	60	40	0,3	-	-	5,7 ± 0,3		13,2 ± 0,3	35,55	16,0
9	60	40	-	0,05	-	5,1 ± 0,3		13,3 ± 0,3	35,72	17,5
10	60	40	-	0,1	-	5,2 ± 0,2		13,8 ± 0,4	35,30	19,5
11	60	40	-	-	0,2	4,2 ± 0,4		12,0 ± 0,6	35,60	42,0

*S – среднее квадратичное отклонение, МПа

Поскольку одним из наиболее важных характеристик материала активной поверхности форм для литья керамических изделий является его поровая структура, которая обеспечивает отвод влаги из шликера в процессе формования заготовки, то далее в работе методом низкотемпературной адсорбции были определены размеры пор материалов, модифицированных пластифицирующими добавками. Результаты испытаний для материала на основе α -полугидрата сульфата кальция приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристики поровой структуры гипсовых образцов в зависимости от вида и концентрации пластифицирующей добавки

Состав образца	Средний диаметр пор, нм	Объем пор $V \cdot 10^{-3}$, м ³ /г
α -ПГ	15,5	3,39
α -ПГ + 0,3 % СМФ1	15,3	1,43
α -ПГ + 0,5 % СМФ1	13,6	0,70
α -ПГ + 0,7 % СМФ1	13,4	0,56
α -ПГ + 0,05 % ПК1	13,3	2,14
α -ПГ + 0,1 % ПК1	16,9	1,55
α -ПГ + 0,2 % ПК1	19,7	2,83
α -ПГ + 0,1 % ПК2	13,9	1,47
α -ПГ + 0,2 % ПК2	12,7	1,37
α -ПГ + 0,3 % ПК2	17,2	1,42

Подтверждено, что введение пластифицирующих добавок в состав гипсовой системы приводит к уменьшению среднего диаметра пор. Данное явление для меламинформальдегидной добавки наблюдается с увеличением концентрации до 0,7 мас. %. А для добавок

поликарбоксилатного типа снижение размера пор происходит до определенной концентрации: для ПК1 – до 0,05 мас. %, для ПК2 – до 0,2 мас. %. Далее с увеличением концентрации добавок наблюдается увеличение размера и объема пор в материале, что свидетельствует о проявлении эффекта воздухововлечения.

На рисунке 7 приведены данные об изменении капиллярного водопоглощения W_k гипсового материала в присутствии пластифицирующих добавок. Видно, что введение определенного количества добавок в состав гипсовой смеси повышает W_k затвердевшего материала. Эти результаты коррелируют с данными о размере пор и подтверждают, что с увеличением концентрации добавки до эффективного предела, равного для СМФ1 – 0,3 мас. %, ПК1 – 0,05 мас. %, ПК2 – 0,2 мас. %, размер пор уменьшается, это приводит к увеличению сил капиллярного всасывания.

Увеличение концентрации поликарбоксилатного пластификатора выше эффективного предела приводит к вовлечению излишнего воздуха и образованию крупных пор, что отражается в снижении капиллярного водопоглощения W_k .

Снижение W_k при концентрации добавки на меламинаформальдегидной основе более 0,3 мас. %, вероятно, связано с уменьшением общего объема пор материала за счет упорядочения структуры и образования в ней гелевидной субстанции, наличие которой зафиксировано при концентрации добавки 0,5 мас. % (рисунок 8).

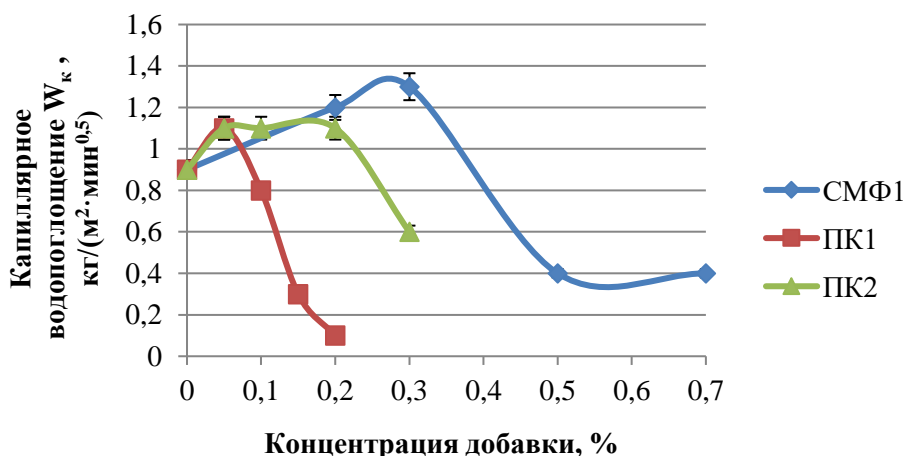


Рисунок 7 - Капиллярное водопоглощение W_k гипсовых материалов, полученных из вяжущего на основе α -полугидрата сульфата кальция в присутствии пластифицирующих добавок при НГ

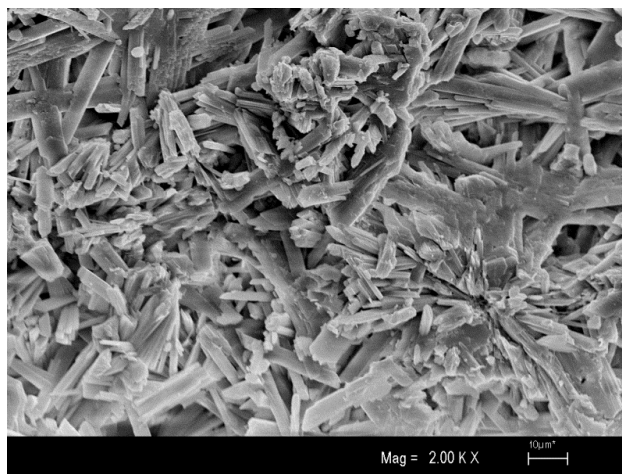


Рисунок 8 – Снимок микроструктуры гипсового материала, полученного из вяжущего на основе α -полугидрата сульфата кальция, модифицированного пластифицирующей добавкой на меламинаформальдегидной основе СМФ1 в количестве 0,5 мас. %

В шестой главе представлены результаты исследований процессов отвода влаги из шликера и набора керамических заготовок в пористых гипсовых формах, а также оценка качества получаемых в них керамических изделий; приведены результаты повышения эксплуатационных характеристик модифицированных гипсовых форм.

Полученные результаты модифицирования гипсовых вяжущих пластифицирующими добавками были применены в технологии изготовления пористых форм для литья керамических изделий. В работе была изучена кинетика процесса литья путем определения скорости набора керамической массы с течением времени формования заготовки, а также скорости впитывания гипсовой поверхностью формы влаги из шликера.

Для исследования использовали водный шликер на основе кварцевого стекла (плотность – 1,87-1,90 г/см³; условная вязкость – 40-75 с; содержание частиц размером до 5 мкм – 20-35 %, свыше 63 мкм – 4,0-7,6 %).

Устройство гипсовых форм для изучения кинетики набора керамической массы представлено на рисунке 9. Исследование осуществляли следующим образом: водный шликер на основе кварцевого стекла заливали через литники (1), находящиеся в верхней части гипсовых форм, в полость для формирования образца (2), засекали время начала эксперимента. С течением времени на боковой поверхности гипсовой формы (4) наблюдали появление темной полосы (3), означающее впитывание пористой поверхностью формы влаги из шликера. Одновременно с этим наблюдали за изменением толщины керамической массы, набираемой на поверхности гипсовой формы. Скорость набора заготовок и влагопоглощения формы контролировали визуально через оргстекло с помощью миллиметровой бумаги.

Оценка влияния введения пластифицирующих добавок в состав формовочной смеси на всасывающую способность гипсового материала показала, что средняя скорость водопоглощения модифицированных гипсовых форм в течение первых 40 мин составляет 0,3 мм/мин, причем вид и природа пластифицирующих добавок мало влияет на данный процесс (рисунок 10). Видно, что кривые скорости капиллярного всасывания модифицированных форм более ровные по сравнению с бездобавочным материалом.

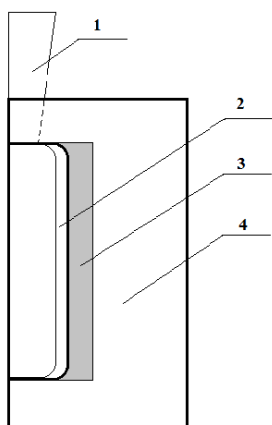


Рисунок 9 – Устройство для изучения кинетики набора керамических заготовок:
1 – литниковая емкость; 2 – набираемая керамическая масса в полости для формирования образца; 3 – поверхностный слой формы, впитывающий влагу из шликера; 4 – гипсовая форма

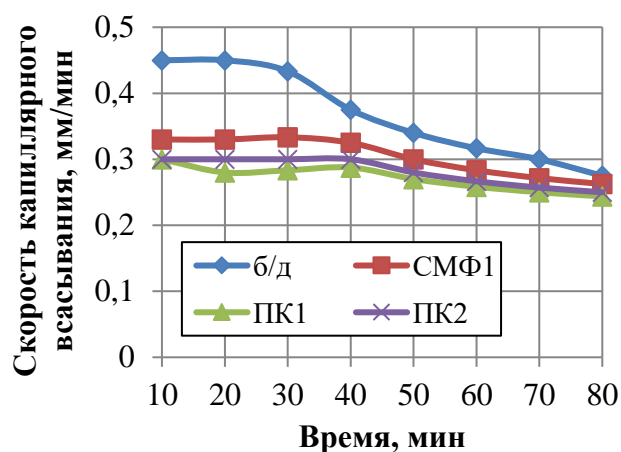


Рисунок 10 – Влияние присутствия пластифицирующих добавок на скорость капиллярного всасывания гипсовой формой (состав вяжущего: 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ) влаги из шликера на основе кварцевого стекла

Таким образом, использование пластифицирующих добавок при изготовлении гипсовых форм для литья позволяет выровнять скорость поглощения влаги из шликера на начальном этапе процесса набора керамических заготовок. Выравнивание скорости влагопоглощения предполагает равномерный набор заготовок по толщине, а значит, и повышение их качества.

На следующем этапе работы были изготовлены крупногабаритные формы из гипсового вяжущего на основе α -ПГ без добавок ($B/\Gamma = 0,8$) и из смешанного вяжущего состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ с добавлением 0,1 мас. % поликарбоксилатной пластифицирующей добавки ПК1 ($B/\Gamma = 0,7$). Технологические параметры изготовления форм одинаковые.

Опыт изготовления и изучения свойств гипсовых форм показал, что для крупногабаритных форм характерна высокая разнопористость по высоте. Так, например, в основании материал формы имеет водопоглощение 30-35 %, а в верхней (носовой) части – 40-45 %. Данная особенность отражается на качестве получаемых керамических заготовок в виде разноплотности по высоте, так как в процессе формования имеет место неравномерная скорость всасывания влаги из шликера.

На рисунке 11 представлены данные о водопоглощении гипсового материала по высоте крупногабаритных форм (высотой от 500 до 1300 мм и диаметром от 300 до 600 мм). Видно, что градиент влагопоглощающей способности экспериментальной формы, изготовленной из модифицированной формовочной смеси, по сравнению с формой из бездобавочного материала на основе α -полугидрата, снизился с 23 % до 8 %. Полученный эффект достигнут, вероятно, благодаря пластифицирующей добавке поликарбоксилатного типа, которая проявила особенности водоудерживающей добавки и стабилизировала смесь.

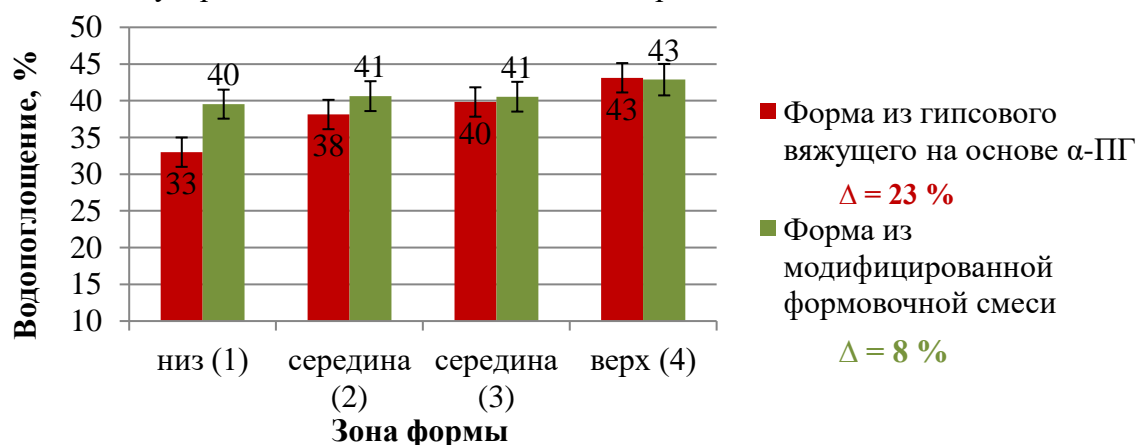


Рисунок 11 – Водопоглощение гипсового материала по высоте крупногабаритных форм

Достигнутые результаты снижения разницы водопоглощающей способности материала активной поверхности форм оказали положительное влияние на качество керамических заготовок и снизили их разноплотность. Кажущуюся плотность керамического материала определяли по образцам, отобранным из разных зон обожженного изделия. Результаты испытаний приведены на рисунке 12.

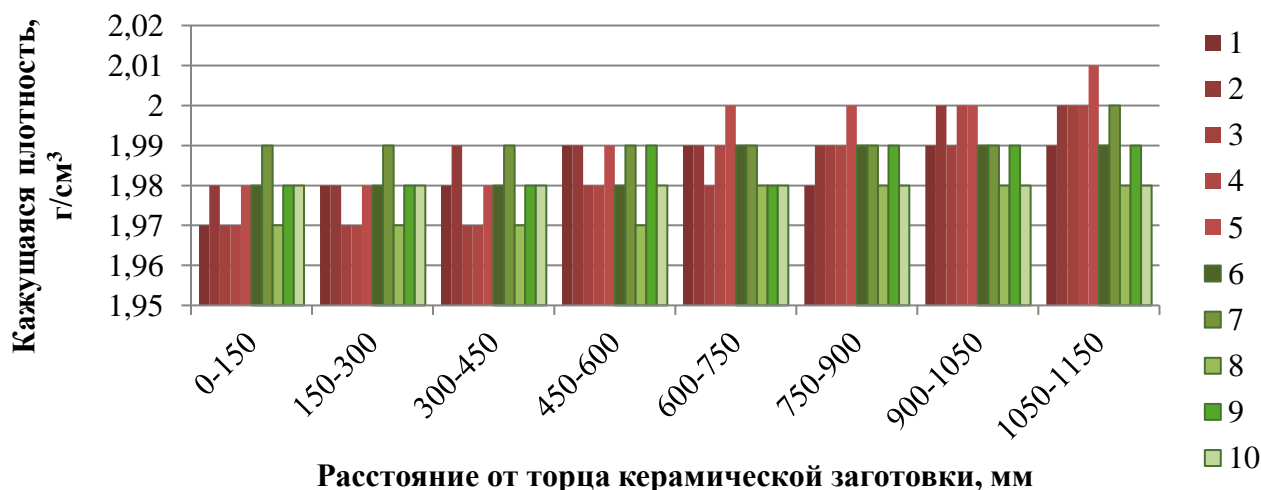


Рисунок 12 - Результаты измерения плотности образцов от изделий после обжига

Полученные данные свидетельствуют о том, что разноплотность керамических заготовок, изготовленных в форме из модифицированного гипсового материала (образцы №6-10), в 2-3 раза ниже, чем в форме без добавки (образцы №1-5). Снижение градиента плотности по высоте заготовок обусловлено уменьшением разнопористости по высоте гипсовой формы благодаря введению пластифицирующей добавки поликарбоксилатного типа.

Определение срока службы форм показало, что при изготовлении керамических заготовок из водного шликера на основе кварцевого стекла срок службы формы с использованием модифицированной формовочной смеси (60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ + 0,1 % ПК) увеличивается до 2 раз по сравнению с формой из материала на основе α -полугидрата без добавки. При этом количество годных изделий увеличилось, и коэффициент запуска снизился на 21 % (таблица 5).

Таблица 5 – Результаты формования керамических заготовок в экспериментальных гипсовых формах

№ п/п	Состав материала формующей поверхности	Количество отливок, шт.	Коэффициент запуска
1	α -ПГ	25-30	1,90
2	60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ + 0,1 % ПК	45-50	1,50

Гипсовая поверхность форм из модифицированного материала в процессе эксплуатации сохраняет свои качественные показатели и требует минимальной частоты проведения ремонта (в носовой и торцевой частях формы).

Таким образом, совокупность проведенных исследований позволила получить прочный пористый материал, пригодный для применения в керамической промышленности для изготовления крупногабаритных гипсовых форм, позволяющий снизить градиент разнопористости по их высоте и продлить их срок службы практически в 2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что при изготовлении крупногабаритных пористых гипсовых форм, предназначенных для литья заготовок из водных шликеров, оптимальными технологическими параметрами приготовления гипсового теста являются: температура воды – от 10 до 20 °С, время засыпки гипса в воду – от 1,0 до 2,5 мин, время выдержки гипса в воде – от 1,0 до 2,0 мин, время перемешивания смеси – от 2,0 до 3,5 мин, режим перемешивания смеси – двухступенчатый со снижением скорости к концу перемешивания с 500 об/мин до 150 об/мин. Указанные параметры позволяют стабилизировать свойства и структуру материала гипсовых форм и получать максимально высокое качество их рабочей поверхности.

2. Показано, что для изготовления крупногабаритных пористых форм целесообразным является использование формовочной смеси, содержащей более 60 % α -полугидрата сульфата кальция. На основании требований к свойствам пористых форм, оптимальным составом гипсового вяжущего материала для применения в технологии шликерного литья керамических изделий из водных шликеров выбрано вяжущее, состоящее из 60 % α -полугидрата сульфата кальция и 40 % β -полугидрата сульфата кальция. Данный состав позволяет использовать преимущества каждой фазы и получить затвердевший материал, имеющий высокий уровень прочности и водопоглощения одновременно.

3. Доказана эффективность применения пластифицирующих добавок на меламинаформальдегидной и поликарбоксилатной основе в гипсовой системе, основанной на смешанном вяжущем из α - и β -полугидратов сульфата кальция.

4. Установлено, что наиболее эффективными добавками, обеспечивающими при минимальной концентрации (0,1-0,2 мас. %) максимальное водопонижение (до 25-40 %) и увеличение прочности материала (в 1,5-2 раза), являются пластификаторы поликарбоксилатного типа, основанные на комбинации сложных эфиров и карбоновых кислот, т.е. содержащие в структуре боковой цепи гидроксильные группы. Далее по мере снижения эффективности

действия идут добавки поликарбосилатного типа, основанные на комбинации сложных эфиров и солей карбоновых кислот, затем добавки на меламинаформальдегидной основе.

5. Выявлено, что применение пластифицирующих добавок на поликарбосилатной основе до определенной концентрации (0,05-0,2 мас. %) в гипсовой системе приводит к уменьшению размера пор материала, а при дальнейшем увеличении концентрации добавки размер пор увеличивается благодаря проявлению эффекта воздухововлечения.

6. Пластифицирующие добавки на поликарбосилатной основе обладают сильным замедляющим гидратацию эффектом, поэтому их применение в количестве более 0,2 мас. % нецелесообразно в составе формовочной смеси для изготовления крупногабаритных пористых форм, так как это приводит к снижению производительности труда.

7. Комплексная оценка результатов экспериментальных данных о прочности, сроках схватывания, пористости и кинетике набора керамической массы показала, что наилучшими свойствами обладает композиционный материал, полученный из смеси α - и β -полугидратов сульфата кальция, взятых в соотношении 60:40, и модифицированный поликарбосилатной добавкой в количестве до 0,1 мас. %.

Выбранный состав формовочной смеси можно использовать для изготовления форм, предназначенных для литья крупногабаритных керамических заготовок, с целью повышения их эксплуатационных характеристик. Указанная формовочная смесь позволила продлить срок службы форм до 2 раз, а также снизить градиент разнородности форм по высоте, что повысило качество изготавливаемой керамической продукции.

8. Полученные результаты исследования действия пластифицирующих добавок поликарбосилатного типа с различной структурой молекул в гипсовых системах могут быть использованы при разработке эффективных гиперпластификаторов отечественного производства.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Сычева, Л.И. Многофазовые гипсовые вяжущие: состав, получение, свойства / Л.И. Сычева, В.В. Федорова (Северенкова) // Техника и технология силикатов. – 2020. – Т. 27. – №2. – С. 57-62.

2. Федорова (Северенкова), В.В. Влияние пластифицирующих добавок на прочностные характеристики формовочного гипса / В.В. Федорова (Северенкова), Л.И. Сычева, Д.В. Харитонов, А.А. Анашкина, А.И. Белова // Стекло и керамика. – 2020. – №5. – С. 47-50.

Fedorova, V.V. Effect of added plasticizers on the strength metrics of molding plaster / V.V. Fedorova, L.I. Sycheva, D.V. Kharitonov, A.A. Anashkina, A.I. Belova // Glass and Ceramics. – 2020. – V. 77. – № 5-6. – P. 200-202.

3. Северенкова, В.В. Исследование свойств и структуры α -полугидрата сульфата кальция в присутствии пластифицирующих добавок / В.В. Северенкова, Д.В. Харитонов, А.А. Анашкина // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 11. – С. 82-86.

4. Severenkova, V. Investigation of physical and mechanical properties of mixed gypsum material for slip casting molds / V. Severenkova, D. Kharitonov, A. Anashkina // MATEC Web of Conferences. – 2023. – V. 376. – P. 01006.

5. Власова, Е.Ю. Влияние добавок на свойства гипсовой формовочной смеси / Е.Ю. Власова, А.И. Белова, В.В. Федорова (Северенкова), Л.И. Сычева // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2020. – Т. 34. – №5. – С. 18-20.

6. Харитонов, Д.В. Состав и свойства модифицированных композиционных вяжущих на основе сульфата кальция / Д.В. Харитонов, А.А. Анашкина, Л.И. Сычева, В.В. Федорова (Северенкова) // Материалы VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высококачественные вещества». Суздаль. 1-5 октября 2018 г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2018. – С. 138-139.

7. Северенкова, В.В. Модифицирование составов гипсовых формовочных смесей / В.В. Северенкова, А.А. Анашкина, Д.В. Харитонов, Л. И. Сычева // Материалы XXII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI

веке» студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. Том 1 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – С. 117-118.

8. Северенкова, В.В. Влияние пластифицирующих добавок на сроки схватывания гипсовых вяжущих / В.В. Северенкова, Д.В. Харитонов // Материалы XXIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – С. 147-148.

9. Северенкова, В.В. Повышение эксплуатационных характеристик материала активной поверхности пористых форм для литья керамических изделий / В.В. Северенкова // Материалы XIX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 2022 г. / Сборник трудов. – М.: ИМЕТ РАН, 2022. – С. 102-104.

10. Северенкова, В.В. Влияние технологических параметров изготовления на качество и долговечность гипсовых форм для литья керамических изделий / В.В. Северенкова, Д.В. Харитонов, А.А. Анашкина // Материалы международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения». Томск. 17-21 октября 2022 г. / Сборник научных трудов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – С. 83-86.

11. Патент №2796118. Российская Федерация, МПК В28В 1/26, В22С 1/18, С04В 28/14. Способ изготовления гипсовых форм для литья керамических изделий / А.А. Анашкина, В.В. Северенкова, Д.В. Харитонов, Е.В. Маслова, М.Ю. Русин, С.М. Кубахов. – № 2022127947; заявл. 28.10.2022; опубл. 17.05.2023. Бюл. № 14. – 7 с.