

УДК 665.765; 54-168  
DOI 10.35211/1990-5297-2025-12-307-64-68

Научная статья  
Original article

*А. А. Степанов<sup>1,2</sup>, О. А. Кротикина<sup>2</sup>, Д. Н. Небыков<sup>1</sup>*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ  
В СОСТАВЕ СВЕРХЩЕЛОЧНОГО СУЛЬФОНАТА КАЛЬЦИЯ К-314  
В ПРИСУТСТВИИ ПРЕОБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

<sup>1</sup> Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

<sup>2</sup> ООО «ИНТЕСМО», Волгоград, Россия

✉ Денис Николаевич Небыков, nervwho@gmail.com

**Аннотация.** С помощью ИК-Фурье спектроскопии изучены термические фазовые превращения аморфного карбоната кальция, находящегося в составе сверхщелочной сульфонатной присадки, в присутствии воды и ацетата кальция. Описан механизм протекания процесса и установлено, что наиболее полное превращение аморфного карбоната кальция в кальцит наблюдается при увеличении температуры в процессе до 140 °С.

**Ключевые слова:** сульфонат кальция, сульфонатно-кальциевые смазки, карбонат кальция, ИК-спектроскопия

**Благодарности:** ИК-спектроскопия (Симекс ФТ-801) выполнена на оборудовании кафедры «Химия и технология переработки эластомеров» Волгоградского государственного технического университета.

**Для цитирования:** Степанов А. А., Кротикина О. А., Небыков Д. Н. Исследование фазовых превращений карбоната кальция в составе сверхщелочного сульфоната кальция К-314 в присутствии преобразующих агентов методом ИК-спектроскопии. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 64–68. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-64-68.

**Информация об авторах:**

**Александр Александрович Степанов** – студент группы СХТМ-2.4п магистратуры ВолгГТУ.

e-mail: shura.stepanov.2002@bk.ru

**Ольга Алексеевна Кротикина** – канд. хим. наук, ведущий инженер-технолог исследовательской лаборатории ООО «ИНТЕСМО».

e-mail: olga.krotikova@lukoil.com

**Денис Николаевич Небыков** – канд. хим. наук, доцент кафедры ТОНС ВолгГТУ.

e-mail: nervwho@gmail.com

**Вклад авторов:**

**А. А. Степанов** – проведение экспериментов, написание текста статьи.

**О. А. Кротикина** – участие в обсуждении результатов экспериментов.

**Д. Н. Небыков** – участие в обсуждении результатов экспериментов.

**Введение**

В природе существуют различные кристаллические формы карбоната кальция: кальцит (гранецентрическая ромбоэдрическая ячейка), арагонит (орторомбическая ячейка), фатерит (гексагональная структура), а также кристаллогидраты (моногидрокальцит и икаит) [1].

Благодаря особенностям структуры кристаллической решетки кальцита, данный материал нашел свое применение в производстве высокотемпературных водостойких многоцелевых пластичных смазок, используемых в металлургической, горнодобывающей и сельскохозяйственной промышленности. Ядро кальцита в структуре дисперсной фазы пластичной смазки состоит из ультратонких слоев (пластинок) кальцита, образующих на поверхности трения адсорбционные слои, которые способны

снижать трение взаимодействующих поверхностей при высоких нагрузках.

Структура кальций-карбонатного ядра сульфонатных смазок существенно влияет на физико-химические и эксплуатационные свойства смазок. Опубликован ряд работ, посвященных исследованию структуры и свойств готовых консистентных смазок, загущенных комплексным сульфонатно-кальциевым загустителем [2–4], при этом недостаточно много внимания уделяется механизму образования нанокальцитного ядра сульфонатных смазок. Известны работы [5–8], в которых изучались полиморфные превращения карбоната кальция в различных условиях. Однако представленные в данных исследованиях результаты не совсем подходят для описания механизма протекания фазового превращения аморфного карбоната

кальция в составе сверхщелочного сульфоната кальция из-за более сложной коллоидной системы.

Исследование фазового превращения аморфного карбоната кальция в составе сульфонатных присадок позволит оптимизировать основную стадию производства сульфонатно-кальциевых пластичных смазок.

Целью данного исследования является изучение фазового превращения аморфного карбоната кальция, входящего в состав сверхщелочной сульфонатно-кальциевой присадки К-314, в присутствии воды и ацетата кальция в роли преобразующих агентов.

### Результаты и их обсуждение

Анализ кристаллической структуры карбоната кальция в процессе перекристаллизации аморфного карбоната кальция, стабилизированного кальциевыми солями алкилбензолсульфоновых кислот (в составе присадки К-314), в присутствии воды и ацетата кальция проводился с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Несмотря на то, что данный метод анализа не позволяет оценить количественное содержание отдельных полиморфов карбоната кальция в синтезируемой системе, он является достаточно удобным и быстрым способом идентифицировать форму кристаллического карбоната кальция.

В обзорной статье [1] рассмотрены основные характеристические частоты поглощения, соответствующие колебаниям  $\text{CO}_3$  групп различных кристаллических модификаций карбоната кальция: **кальцит** –  $710\text{--}714\text{ см}^{-1}$  (плоскостные деформ. колебания  $\text{CO}_3$  группы),  $874\text{--}880\text{ см}^{-1}$  (внеплоскостные деформ. колебания

$\text{CO}_3$  группы); **арагонит** –  $700, 713\text{ см}^{-1}$  (плоскостные деформ. колебания  $\text{CO}_3$  группы),  $854\text{--}856\text{ см}^{-1}$  (внеплоскостные деформ. колебания  $\text{CO}_3$  группы); **фатерит** –  $745\text{ см}^{-1}$  (плоскостные деформ. колебания  $\text{CO}_3$  группы).

Для аморфного карбоната кальция (АСС), находящегося в составе исходной непреобразованной сверхщелочной сульфонатно-кальциевой присадки, характеристическими полосами поглощения являются полосы при  $719\text{--}721\text{ см}^{-1}$  (колебания связей  $\text{O-C-O}$ ) и при  $858\text{--}859\text{ см}^{-1}$  (внеплоскостные деформационные колебания  $\text{CO}_3$  группы).

Процесс преобразования сверхщелочной сульфонатно-кальциевой присадки проводился согласно следующему методу:

1) Загрузка в реактор с перемешивающим устройством 76 г сверхщелочного сульфоната кальция марки К-314;

2) Нагревание до температуры  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  при постоянном перемешивании, совместное добавление 10 г воды и 3 г ацетата кальция;

3) Нагревание реакционной массы до  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживание при данной температуре в течение 2 часов. На протяжении данной стадии с интервалом в 40 мин. были сняты 3 пробы для анализа на ИК-спектрометре.

4) Нагревание до температуры  $130\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выпаривание воды и термомеханическая обработка длительностью 30 мин. После данной стадии была отобрана проба № 4 для анализа на ИК-спектрометре.

Для сравнения с полученными образцами был снят ИК-спектр исходной сверхщелочной сульфонатной присадки К-314, представленный на рис. 1.

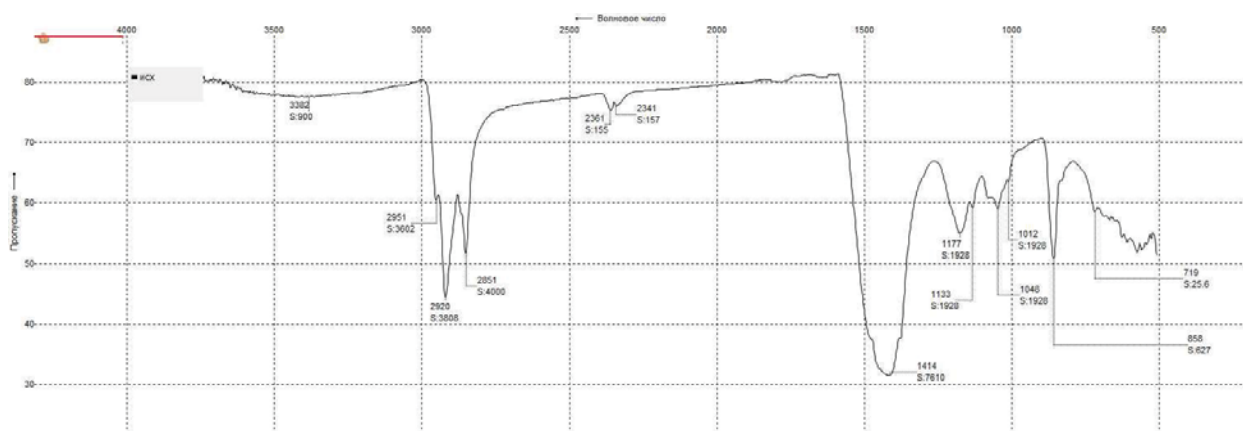


Рис. 1. ИК-спектр исходного непреобразованного сверхщелочного сульфоната кальция К-314

На ИК-спектре исходного сверхщелочного сульфоната кальция К-314 можно выделить сле-

дующие основные полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ :  $719$  (колебания связей  $\text{O-C-O}$  аморфного  $\text{CaCO}_3$ ),

858 (внеплоскостные деформационные колебания  $\text{CO}_3$  группы аморфного  $\text{CaCO}_3$ ), 1177 (валентные колеб.  $\text{S}=\text{O}$  связей в молекулах алкилбензолсульфонатов кальция), 1414 (ассиметричные валентные колебания  $\text{CO}_3$  группы аморфного  $\text{CaCO}_3$ ), 3382 (валентные колебания связанной  $\text{O}-\text{H}$  группы).

ИК-спектры проб 1–4, полученных экспериментальным путем согласно методике, описанной ранее в данной работе, представлены на рис. 2.

В результате анализа полученных спектров было установлено, что в течение изотермической обработки аморфного карбоната кальция,

стабилизированного алкилбензолсульфонатом кальция, в присутствии воды и ацетата кальция (промотор перекристаллизации) при температуре  $90^\circ\text{C}$  не происходит полного перехода карбоната кальция из аморфной формы в кристаллическую (карбонат кальция находится в системе в форме АСС).

Это доказывается наличием на ИК-спектрах проб 1–3 полос поглощения при  $719$  и  $860\text{ см}^{-1}$ , характерных для аморфного карбоната кальция. При этом отсутствуют полоса поглощения при  $700\text{ см}^{-1}$ , характерная для арагонита, и полоса при  $745\text{ см}^{-1}$ , свойственная для фатерита.

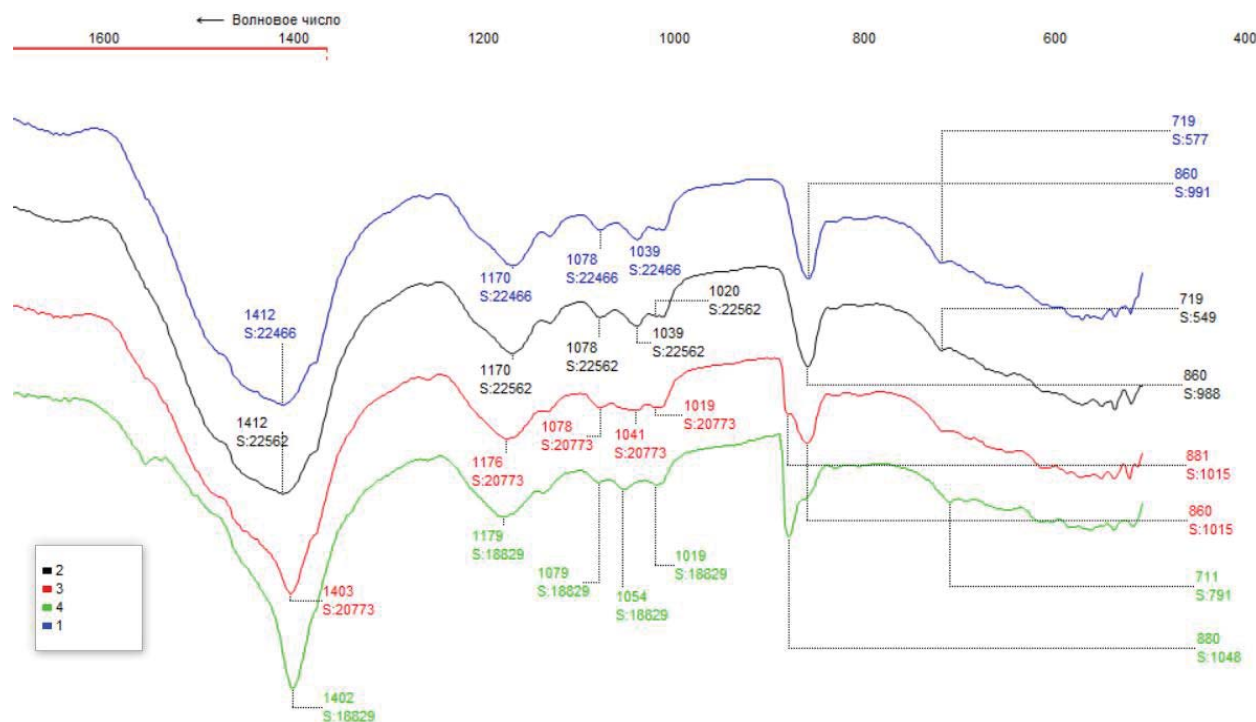


Рис. 2. ИК-спектры проб № 1–4, полученные в процессе преобразования сверхщелочного сульфоната кальция К-314

Однако следует обратить внимание, что на ИК-спектре пробы 3, полученной спустя 100 мин обработки при температуре  $90^\circ\text{C}$ , наблюдается появление полос поглощения с небольшой интенсивностью при  $881\text{ см}^{-1}$  и при  $710\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют деформационным колебаниям карбонатной группы кальцита.

После удаления воды и термической обработки реакционной массы при температуре  $140^\circ\text{C}$  наблюдается смещение полосы поглощения  $\text{CO}_3$  групп с  $860\text{ см}^{-1}$  до  $880\text{ см}^{-1}$ . Это описывает наиболее полное превращение аморфного карбоната кальция в кальцит. Из полученных результатов следует, что формирование ядер кальцита начинается при температуре

$90^\circ\text{C}$ , однако для полного превращения аморфного карбоната кальция в кальцит требуется повысить температуру выше  $120^\circ\text{C}$ . Это можно объяснить тем, что в процессе кристаллизации аморфного карбоната кальция в вязкой среде лимитирующим фактором является диффузия и подвижность ионов в частицах аморфного карбоната кальция. В связи с этим, увеличение температуры в течении процесса приведет к увеличению скорости образования кристаллов кальцита.

На основании известных теорий и полученных в данном исследовании результатов был сформулирован механизм превращения аморфного карбоната в кальцит в составе сверхще-

лочной сульфатно-кальциевой присадки в присутствии преобразующих агентов (вода, ацетат кальция): при добавлении воды к исходному сверхщелочному сульфонату кальция, происходит образование кристаллогидратов кальциевых солей сульфоновых кислот, которые выступают в качестве центров направленной кристаллизации карбоната кальция, молекулы ацетата кальция растворяются в воде и диссоциируют с образованием ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , которые выступают в роли ингибиторов кристаллизации, процесс образования кристаллов кальцита на поверхности центров зародышеобразования начинается при температуре  $90^\circ\text{C}$  и ускоряется при увеличении температуры до  $130\text{--}140^\circ\text{C}$  за счет увеличения подвижности ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , рост кристаллов карбоната кальция и их морфология контролируется за счет адсорбции ацетат анионов на карбонатных группах кальцита.

#### Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов были использованы: **сверхщелочной сульфонат кальция марки К-314** (ТУ 0257-063-40065452-2005); **ацетат кальция** (ГОСТ 54537-2011); **вода дистиллированная** (ГОСТ 6709-72).

#### Методы анализа

Для анализа структурных модификаций карбоната кальция в исследуемом процессе использовался метод инфракрасной спектроскопии (ИК). ИК-спектры образцов получены на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 (Россия) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле  $\text{ZnSe}$  в диапазоне волн  $\lambda = 500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ .

#### Заключение

В результате изучения процесса фазового превращения карбоната кальция в составе сверхщелочной сульфатно-кальциевой присадки в присутствии преобразующих агентов (вода, ацетат кальция) с помощью ИК-Фурье-спектроскопии было установлено, что наиболее полное превращение аморфного карбоната кальция в кальцит происходит непосредственно после стадии термической обработки при температуре  $130\text{--}140^\circ\text{C}$ , необходимой для увеличения подвижности ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  и снижения диффузионных затруднений. На основании известных теорий и полученных результатов был описан механизм исследуемого процесса.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Бакунин, В. Н. Полиморфы карбоната кальция в высокощелочных присадках к маслам и в смазках (обзор) / В. Н. Бакунин, Д. Р. Алексанян, Ю. Н. Бакунина // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 4. – С. 410–421.
2. Жорник, В. И. Структура и свойства комплексной сульфонат кальциевой смазки / В. И. Жорник, А. В. Ивахник, В. П. Ивахник, А. В. Запольский // Механика машин, механизмов и материалов. – 2018. – № 1. – С. 44–50.
3. Самусенко, В. Д. Защитные и трибологические свойства сульфонатных смазок / В. Д. Самусенко, И. Р. Татур, О. А. Кальянова [и др.] // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2023. – № 6. – С. 32–39.
4. Жорник, В. И. Химический принцип модифицирования пластичных смазочных материалов наноразмерными добавками / В. И. Жорник, А. В. Ивахник, В. П. Ивахник [и др.] // Актуальные вопросы машиностроения. – 2014. – № 3. – С. 282–284.
5. Structure transition from aragonite to vaterite and calcite by the assistance of SDBS / Zhaodong Nan, Xiangna Chen, Qianqian Yang, Xiuzhen Wang, Zuoyi Shi, Wanguo Hou // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – № 325. – P. 331–336.
6. Controlling the polymorph and morphology of  $\text{CaCO}_3$  crystals using surfactant mixtures / Zhiying Chen, Zhaodong Nan // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 358. – P. 416–422.
7. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures / J. Chen, L. Xiang // Powder Technology. – 2009. – Vol. 189. – P. 64–69.
8. The mechanism of crystallization and transformation of calcium carbonates / K. Sawada // Pure and Applied chemistry. – 1997. – Vol. 69. – № 5. – P. 921–928.

#### REFERENCES

1. Calcium Carbonate Polymorphs in Overbased Oils Additives and Greases / V. N. Bakunin, D. R. Aleksanyan, Yu. N. Bakunina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – Vol. 95. – № 4. – P. 461–471.
2. Structure and properties of complex sulfonate calcium greases / V. I. Zhornik, A.V. Ivakhnik, V. P. Ivakhnik, A. V. Zapolsky // Mechanics of Machines, Mechanisms and Materials. – 2018. – № 1. – P. 44–50.
3. Protective and tribological properties of sulfonate lubricants / V. D. Samusenko, I. R. Tatur, O. A. Kalyanova [et al.] // Problems of mechanical engineering and machine reliability. – 2023. – No. 6. – P. 32–39.
4. Chemical principle of modification of plastic lubricants with nanoscale additives / V. I. Zhornik, A.V. Ivakhnik, V. P. Ivakhnik [et al.] // Actual issues of mechanical engineering. – 2014. – No. 3. – P. 282–284.
5. Structure transition from aragonite to vaterite and calcite by the assistance of SDBS / Zhaodong Nan, Xiangna Chen, Qianqian Yang, Xiuzhen Wang, Zuoyi Shi, Wanguo Hou // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – № 325. – P. 331–336.
6. Controlling the polymorph and morphology of  $\text{CaCO}_3$  crystals using surfactant mixtures / Zhiying Chen, Zhaodong Nan // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 358. – P. 416–422.
7. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures / J. Chen, L. Xiang // Powder Technology. – 2009. – Vol. 189. – P. 64–69.
8. The mechanism of crystallization and transformation of calcium carbonates / K. Sawada // Pure and Applied chemistry. – 1997. – Vol. 69. – № 5. – P. 921–928.



A. A. Stepanov<sup>1,2</sup>, O. A. Krotikova<sup>2</sup>, D. N. Nebykov<sup>1</sup>

INVESTIGATION OF THE PHASE TRANSFORMATIONS OF CALCIUM CARBONATE  
IN THE COMPOSITION OF SUPER-ALKALINE CALCIUM SULFONATE K-314  
IN THE PRESENCE OF CONVERTING AGENTS BY IR SPECTROSCOPY

<sup>1</sup> Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

<sup>2</sup> LLC «INTESMO», Volgograd, Russia

✉ Denis N. Nebykov, nervwho@gmail.com

**Abstract:** Thermal phase transformations of amorphous calcium carbonate, which is a part of a super-alkaline sulfonate additive, in the presence of water and calcium acetate have been studied using IR-Fourier spectroscopy. The mechanism of the process is described and it is established that the most complete transformation of amorphous calcium carbonate into calcite is observed when the temperature in the process increases to 140 °C.

**Keywords:** calcium sulfonate, calcium sulfonate lubricants, calcium carbonate, IR spectroscopy

**Acknowledgements:** IR spectroscopy (Simex FT-801) completed on the equipment of the Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing of Volgograd State Technical University.

**For citation:** Stepanov A. A., Krotikova O. A., Nebykov D. N. Investigation of the phase transformations of calcium carbonate in the composition of super-alkaline calcium sulfonate K-314 in the presence of converting agents by IR spectroscopy. *Izvestiya VolgSTU*. 2025; 12(307): 64–68. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-64-68.

**Information about the authors:**

**Alexander A. Stepanov** – master student of the Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis VSTU.

e-mail: shura.stepanov.2002@bk.ru

**Olga A. Krotikova** – Cand. Sci. (Chem.), the leading engineer-technologist of the research laboratory of LLC «INTESMO».

e-mail: olga.krotikova@lukoil.com

**Denis N. Nebykov** – Cand. Sci. (Chem.), associate professor of the Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis VSTU.

e-mail: nervwho@gmail.com.

**Contribution of the authors:**

**Alexander A. Stepanov** – conducting experiments, writing the text of the article.

**Olga A. Krotikova** – participating in the discussion of experimental results.

**Denis N. Nebykov** – participating in the discussion of experimental results.

Статья поступила в редакцию 22.10.2025, доработана 18.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 22.10.2025, revised 18.11.2025, accepted for publication 03.12.2025