

**«ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО В'ЯЖУЧОГО  
«ГЛИНОЗЕМИСТИЙ ЦЕМЕНТ – РІДКЕ СКЛО» В УМОВАХ  
ТВЕРДІННЯ І ТЕРМІЧНОГО НАГРІВАННЯ»**

**Спеціальність:**

**Хімічні технології та інженерія**

## АННОТАЦІЯ

Шифр роботи: «СПЕКТР»

Актуальність теми досліджень полягає у подальшому розвитку уявлень щодо механізму отвердження рідкого скла глиноземистим цементом та процесів твердіння в'язучого – композиції «глиноземистий цемент – рідке скло», які забезпечують формування міцної структури при твердінні в нормальних умовах і спікання композиту в інтервалі температур 1000 – 1200 °С, та має практичне значення для розробки технологій виготовлення безвипалювальних виробів, жаростійких і вогнетривких бетонів.

Мета: дослідження процесів взаємодії глиноземистого цементу і рідкого скла в умовах твердіння і в процесі термічного нагрівання.

Завдання:

– дослідити процеси твердіння експериментальних зразків композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» та визначити вплив тривалості твердіння в нормальних умовах на змінення їх механічної міцності;

– визначити вплив тривалості твердіння експериментальних зразків на характер змінення фізико-хімічних процесів взаємодії глиноземистого цементу з рідким склом в умовах термічного нагрівання у взаємозв'язку з фізико-технічними показниками їх властивостей після термообробки в інтервалі температур 140 – 1200 °С.

Використана методика досліджень: при проведенні роботи застосовано фізико-технічні методи визначення показників властивостей експериментальних зразків, диференційно-термічний і рентгенофазовий аналіз, інфрачервона спектроскопія.

Робота складається зі вступу, двох розділів, висновків і переліку використаних джерел. Загальна кількість сторінок – 36, у тому числі 2 таблиці, 8 рисунків, 48 літературних джерел викладених на 6 сторінках.

Ключові слова: глиноземистий цемент, рідке скло, композиція, твердіння, гідратація, отверджувач, показники властивостей.

## ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП.....	4
1 СТАН ПИТАННЯ .....	5
1.1 Глиноземистий цемент: загальна характеристика, галузі застосування, процеси твердіння .....	5
1.2 Рідке скло: характеристика та механізм отвердження.....	7
1.3 Композиційні в'язучі системи «глиноземистий цемент – рідке скло» та їх застосування.....	9
2 Дослідження композиційного в'язучого «глиноземистий цемент – рідке скло» в умовах твердіння і термічного нагрівання.....	11
2.1 Характеристика сировинних матеріалів і методи проведення досліджень.....	11
2.2 Дослідження процесів взаємодії глиноземистого цементу і рідкого скла на ранніх стадіях твердіння .....	12
2.3 Дослідження фізико-хімічних процесів при термічному нагріванні композиції «глиноземистий цемент – рідке скло».....	18
ВИСНОВКИ.....	30
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	31

## ВСТУП

Для виготовлення неформованих вогнетривких і жаростійких матеріалів: бетонів, набивних мас, мертелі них розчинів, безвипалювальних і випалених виробів для теплових агрегатів металургійної, хімічної, будівельної промисловості використовують в'язучі широкого асортименту, зокрема, глиноземистий цемент і рідке скло [1 –7].

У галузі створення вогнетривких і жаростійких бетонів перспективним напрямком є проектування композиційних в'язучих для бетонів і різних видів неформованих вогнетривких матеріалів. Тому, уявлення щодо процесів фізико-хімічних процесів взаємодії складових композиційних в'язучих при твердінні в нормальних умовах і в умовах термічного нагрівання у взаємозв'язку з фізико-технічними властивостями композитів є актуальним, як із наукової точки зору, так для вирішення практичних завдань при розробці речовинних складів бетонів і різних видів неформованих вогнетривких матеріалів.

Мета роботи полягала у дослідженні фізико-хімічних процесів взаємодії глиноземистого цементу і рідкого скла в умовах твердіння і в процесі термічного нагрівання.

Об'єкт досліджень – процеси твердіння та фазових перетворень при нагріванні композиції «глиноземистий цемент – рідке скло».

Предмет дослідження – закономірності фізико-хімічних процесів твердіння в нормальних умовах і при термічному нагріванні композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» у взаємозв'язку з фізико-технічними показниками властивостей композиту.

Згідно до мети в роботі вирішувалися наступні задачі: дослідити процеси твердіння експериментальних зразків композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» та визначити вплив тривалості твердіння в нормальних умовах на змінення їх механічної міцності; визначити вплив тривалості твердіння зразків на фізико-технічні показники їх властивостей після термообробки в інтервалі температур 140 – 1200 °С.

## 1 СТАН ПИТАННЯ

### 1.1 Глиноземистий цемент: загальна характеристика, галузі застосування, процеси твердіння

В'язучі матеріали представляють собою композиції на основі гетерогенних дисперсійних систем типу «тверде – рідке», компоненти яких вступають у фізико-хімічну взаємодію один з одним, утворюючи пластичну масу, яка перетворюється при певних умовах в міцне каменеподібне тіло. У загальному випадку в'язуче можна представити у вигляді формули [2]:

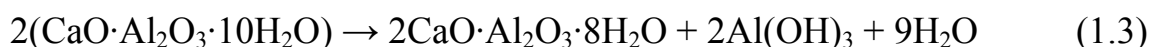
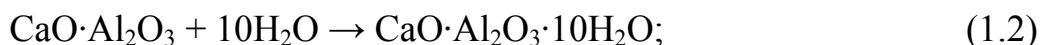
$$\begin{array}{ccccc}
 \text{В'язуче} = & \text{цемент} & + & \text{хімічна зв'язка} & (1.1) \\
 \downarrow & & & \downarrow & \\
 \text{дисперсна} & & & \text{дисперсна} & & \text{дисперсійне} \\
 \text{система} & & & \text{фаза} & & \text{середовище}
 \end{array}$$

До в'язучих висувається комплекс вимог, а саме: в'язуче повинно мати високі адгезійні властивості, забезпечувати достатню механічну міцність при твердінні, не втрачати міцність при нагріванні та сприяти формуванню структури композит, не знижуючи при цьому його вогнетривкості [2].

Глиноземистий цемент відноситься до швидкотвердіючих гідралічних в'язучих, які отримують шляхом дрібного помелу цементного клінкеру – продукту високотемпературного випалу сировинної суміші матеріалів багатих глиноземом і вапна (вапняку) [2]. На ринку України цемент представлено такими марками, як «Secar-38» і «Secar-51» («Kerneos», Франція) і «Gorkal-40» («Gorka», Польща) У залежності від марки цементу та виробника їх вогнетривкість коливається в межах від 1250 – 1290 °С до 1550 °С [7]. Ці цементи використовуються для виготовлення випалених та безвипалювальних шамотних виробів, теплоізоляційних та жаростійких бетонів і виробів для футерівки теплових агрегатів різного призначення: нагрівальних печей хімічної промисловості і кольорової металургії; обертових, шахтних і тунельних печей, коксових і вуглецево-випалювальних печей; печей прокатного виробництва і

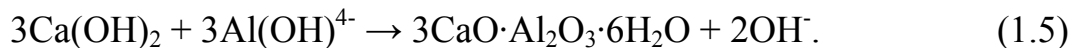
підприємств нафтохімічної та нафтопереробної промисловості; чавуновізних і сталерозливних ковшів; теплових агрегатів із виробництва будівельних матеріалів та агрегатів теплоенергетики (трубопроводів, газоходів; парових котлів; кришок нагрівальних колодязів) та інших агрегатів [4, 6 – 10].

Утворення міцного моноліту композиційних матеріалів, що містять глиноземистий цемент, обумовлено процесами гідролізу (розкладення речовини під дією води [11]) та гідратації клінкерних мінералів (приєднання молекул води до вихідних безводних клінкерних мінералів цементу або до продуктів, які утворилися при їх первинній взаємодії з водою). Гідратація глиноземистого цементу багатоступеневий процес, який складається з розчинення продуктів гідролізу клінкерних мінералів, створення насичених і перенасичених гелевих мас, виділення зародків кристалізації з пересичених розчинів та їх адсорбцію на поверхні кристалічних структур в'язучого матеріалу. В результаті гідратації утворюються гідрати мінералів із яких формується структура цементного каменю. Процес взаємодії основного клінкерного мінералу  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  з водою проходить у дві стадії: спочатку утворюється гідроалюмінат кальцію  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а потім із нього виділяється  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  і гель  $\text{Al}(\text{OH})_3$  за наступними реакціями [12 – 17].



Ці реакції проходять при температурі нижче  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , а при більш високих температурах ( $30 - 35\text{ }^\circ\text{C}$ ) гідроалюмінати кальцію  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  і  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  перетворюються у трьохкальцієвий гідроалюмінат  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з виділенням гелю гідроксиду алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [14]. Кристалогідрат  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  через декілька годин перетворюється у гель, а вільна вода знову взаємодіє з новими частинками цементу. Визначальну роль у процесі конденсаційного структуроутворення при гідратації кальційалюмінатних мінералів відводиться катіонам кальцію, які взаємодіють із

алюмосолями і приймають участь у твердофазних реакціях шляхом катіонного обміну з лужними іонами алюмінію за схемою [15]:



На поверхні часток цементу гідратовані субмікрочастинки моноалюмінату кальцію утворюють коагуляційні та кристалізаційні контакти, які армують гель гідроксиду алюмінію [13, 14]. При термічному нагріванні кристалогідрати виділяють воду, перекристалізуються у вихідні клінкерні мінерали, а алюмогель кристалізується і переходить у  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

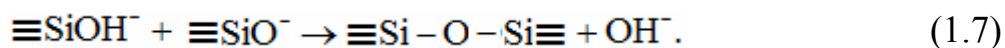
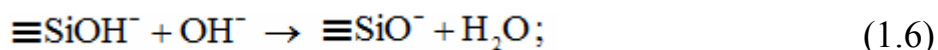
## 1.2 Рідке скло: характеристика та механізм отвердження

Серед широкого спектру силікатних зв'язок (силікат-глиба, рідке скло, етил силікат, силікогель, силікозоль) [1, 2, 18] найбільше поширення отримало рідке скло, яке характеризується високою адгезійною здатністю та когезійною міцністю, не горючістю, відсутністю корозії та утворенням пожежонебезпечних летючих компонентів, низькою вартістю [19, 20] та використовується для виготовлення жаростійких та вогнетривких бетонів і виробів, мертелів, набивних кварцитових і магнезіальнохромітових мас призначених для футеровки теплових агрегатів будівельної, металургійної, фармацевтичної, хімічної та харчової промисловості [1, 2, 19].

Рідке скло є водним розчином лужних силікатів, яке отримують у автоклаві гідратацією силікатної брили або грануляту лужних силікатів, спечених й осклованих із шихт, що містять кварцовий пісок і соду, кварцовий пісок і суміш соди з сульфатом натрію або кварцовий пісок і поташ [1]. Рідке скло виявляє властивості іонних, колоїдних і полімерних розчинів, а його будова аналогічна будові скляного розплаву і його застиглої форми, з одного боку, і силікатного колоїдного розчину та гелю, з іншого боку [19], та

характеризується силікатним модулем (молярне відношення оксиду силіцію і лужного оксиду,  $n = \text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ , де М – катіон натрію, калію або літію) та густиною [2, 3, 20]. Найбільше розповсюдження отримало натрієве рідке скло [4, 20], клеючі і в'язучі властивості якого залежать від величини силікатного модулю ( $n = 2,6 - 3,0$  – низькомодульне,  $n = 3,01 - 3,5$  – висомодульне) та густини його водних розчинів. Визначено, що для підвищення міцності композиційних матеріалів доцільно використовувати рідке скло густиною  $1,45 - 1,50 \text{ г/см}^3$  і силікатним модулем  $2,8 - 3,0$ .

Твердіння рідкого скла обумовлено здатністю до полімеризації з утворенням кремнекисневого каркасу об'ємної сітчастої структури в результаті протікання кислотно-основних реакцій утворення іонних форм кремнезему та полімеризації з утворенням полісилікатів [1, 2, 4]:

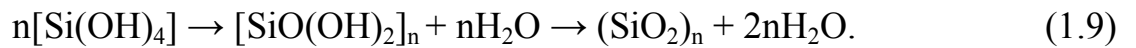
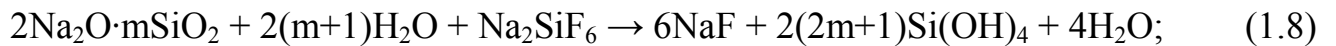


Ступінь полімеризації аніонів, залежить від двох чинників: силікатного модулю і концентрації розчину [20]. Виконуючи роль зв'язуючого матеріалу, рідке скло переходить у твердий стан за такими способами, які можуть використовуватися у поєднанні: I) втрата вологи з випаровуванням при звичайних температурах; II) втрата вологи з подальшим нагріванням вище  $100^\circ\text{C}$ ; III) введення спеціальних реагентів, які називають отверджувачами.

Для прискорення процесу твердіння рідкого скла або зв'язок що його містять, використовують отверджувачі: натрію гексафлуорсилікат  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , силікати лужноземельних металів (нефеліновий шлам, шлаки металургійних виробництв – доменний і ферохромовий, вапно, силікати кальцію, портландцемент) [2, 4, 19, 21, 22]. Заміна токсичного  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  на отверджувачі у вигляді техногенних продуктів забезпечує підвищення водостійкості та хімічної стійкості композиційних матеріалів, але найчастіше, для отвердження рідкого скла використовують  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , і при цьому протікають фізико-хімічні процеси



гідролізу і хімічної взаємодії з утворенням гелю кремнекислоти (1.8) та його полімеризацією (1.9) [1 – 3]:



У процесі нагрівання полімеризація прискорюється: в інтервалі температур 60 – 170 °С виділяється адсорбційна вода і вода, що утримується гелем кремнекислоти, при 230 – 250 °С і 750 – 800 °С руйнуються зв'язки кремнекислоти, полімеризуються кремнекисневі тетраедри, а при 1000 °С залишається лише SiO<sub>2</sub> і NaF [2, 4]. Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> реагує з рідким склом повільно, тому швидкість твердіння залежить від кількості отверджувача і модулю рідкого скла, але оскільки Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> є плавнем, який знижує вогнетривкість, то його кількість обмежують від 5 % до 10 – 12 мас. % від маси рідкого скла [23].

Зазначено, що механізм отвердження рідкого скла іншими видами отверджувачів – кальцій-силікатними і кальційоксидними отверджувачами [24], негашеним вапном [25, 26], портландцементом і ферохромовим шлаком [2, 20, 22] ґрунтується на хімічних реакціях, які призводять до полімеризації і деполімеризації кремнекисневих аніонів та гідратації продуктів цих реакцій.

### 1.3 Композиційні в'язучі системи «глиноземистий цемент – рідке скло» та їх застосування

При розробці складів віброущільнених жаростійких бетонів на керамзитовому заповнювачі авторами запропоновано використання комбінованого в'язучого, яке представляє собою суміш 71,9 % глиноземистого цементу і 28,1 % рідкого скла. Дослідженнями термінів тужавлення комбінованого в'язучого (співвідношення рідкого скла до цементу 0,39) встановлено значна швидкістю тужавлення цементного тіста (початок схоплення – 75 хв, кінець – 83 хв) у порівнянні з тістом отриманим при

затворінні цементу водою, тобто таке в'язуче є швидкотвердіючим внаслідок високої реакційної здатності глиноземистого цементу до рідкого скла [27].

Відома розробка складу в'язучого авторів [28], яке може бути використано для отримання жаростійких бетонів і розчинів із температурою експлуатації в інтервалі 800 – 1300 °С. В'язуче містить рідке скло, шлам електрокорунду, дисперсний кварцит і глиноземистий цемент і характеризується вогнетривкістю 1510 – 1540 °С, механічною міцністю при стиску після 3-х діб твердіння в межах 40 – 42 МПа, а після нагрівання до 1000 °С в межах 35 – 38 МПа. Крім того, встановлено можливість отвердження в'язучого в інтервалі температур 60 – 200 °С без його попередньої витримки в нормальних умовах твердіння.

При взаємодії глиноземистого цементу з рідким склом без отверджувача у процесі нагрівання зростає міцність композиту за рахунок процесів, що протікають у рідкому склі. Це доведено авторами [29], які розробили шамотний жаростійкий бетон на глиноземистому цементі наступного складу: 63,6 % шамотний заповнювач фракції 1 – 10 мм, 20,5 % глиноземистий цемент і 15,9 % рідке скло. Жаростійкий бетон розробленого складу характеризувався наступними показниками властивостей: границя міцності при стиску після сушки при 110 °С – 20,3 МПа, після нагрівання до 400 °С – 20,1 МПа і до 800 °С – 18 МПа; відкрита пористість після сушки 21,2 %; вогнетривкість 1380 °С; температура деформації під навантаженням 0,2 МПа: початок розм'якшення 1110 °С, 4 % деформації 1270 °С.

На підставі даних науково-технічної літератури визначено перспективність в'язучої композиції «глиноземистий цемент – рідке скло». Недостатня визначеність механізму твердіння композиції в нормальних умовах в залежності від тривалості твердіння у взаємозв'язку з високотемпературними процесами фазових перетворень композиту обумовлює необхідність проведення досліджень в цьому напрямку та має практичне значення для проектування складів і розробки технології виготовлення безвипалювальних виробів, жаростійких і вогнетривких бетонів та інших видів неформованих матеріалів.

## 2 ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО В'ЯЖУЧОГО «ГЛИНОЗЕМИСТИЙ ЦЕМЕНТ – РІДКЕ СКЛО» В УМОВАХ ТВЕРДІННЯ І ТЕРМІЧНОГО НАГРІВАННЯ

### 2.1 Характеристика сировинних матеріалів і методи проведення досліджень

Для проведення досліджень використовували глиноземистий цемент марки «Secar-38R» («Kerneos», Франція) [30], скло рідке натрієве (ГОСТ 13078-81) густиною  $1,41 \text{ г/см}^3$  та силікатним модулем 2,93 [31], отверджувач – натрію гексафлуорсилікат  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (ТУ 2621-010-69886968-2013) [32]. Цемент «Secar-38-R» характеризувався вмістом основних оксидів: 35,5 – 41 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 37 – 43 %  $\text{CaO}$ ; 4,5 – 7,5 %  $\text{SiO}_2$ ; 10 – 16 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; менше 3 %  $\text{MgO}$ ; менше 2,5 %  $\text{TiO}_2$  та мінералогічним складом [30]: основна фаза – моноалюмінат кальцію  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $t_{\text{пл.}} = 1605 \text{ }^\circ\text{C}$  [33]), вторинні фази – геленіт  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  ( $t_{\text{пл.}} = 1590 \text{ }^\circ\text{C}$  [34]), двокальцієвий силікат  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $t_{\text{пл.}} = 2130 \text{ }^\circ\text{C}$  [34]), чотирьохкальцієвий алюмоферит  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $t_{\text{пл.}} = 1415 \text{ }^\circ\text{C}$  [35]),  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ; вогнетривкість цементу 1250 – 1290  $^\circ\text{C}$  [30].

Формування зразків-циліндрів діаметром 36 мм здійснювали на лабораторному пресі при тиску пресування  $50 \text{ Н/мм}^2$  із композицій складу: 100 г (83,3 %) цемент і 20 г (16,7 %) рідкого скла, а у разі використання отверджувача додавали у композицію 12 %  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  від маси рідкого скла. Свіжосформовані зразки тверділи в нормальних умовах на повітрі при температурі 18 – 20  $^\circ\text{C}$  протягом 1, 3 і 5 діб. Дослідження проб композицій проводили за методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопія) на приладі спектрофотометр Spectrum One (Perkin Elmer). Розшифровку спектрограм проводили з використанням літературних джерел [36 – 43].

Експериментальні зразки після твердіння піддавали сушці в сушильній шафі при максимальній температурі 140  $^\circ\text{C}$  протягом 3 год, термообробку зразків проводили в інтервалі температур 20  $^\circ\text{C}$  – 1200  $^\circ\text{C}$  зі швидкістю 10  $^\circ\text{C/хв}$

із витримкою при максимальній температурі 2 год. Визначення основних показників властивостей експериментальних зразків виконували згідно до методик наведених в роботі [44]. Фізико-хімічні процеси, що протікають при нагріванні зразків дослідних композицій та їх мінералогічний склад досліджували з використанням диференційно-термічного аналізу (дериватограф системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey Q-1500D) і рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-3) у монохроматизованому  $\text{Cu}$ ,  $\text{K}_\alpha$ -випромінюванні. Ідентифікацію дифрактометричних максимумів проводили з використанням картотеки (Powder diffraction file. Urgently encountered phase. Search manual, inorganic compounds, alphabetical, sections. YCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA).

## 2.2 Дослідження процесів взаємодії глиноземистого цементу і рідкого скла на ранніх стадіях твердіння

Сформовані зразки композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» без отверджувача і з  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  витримували в нормальних умовах протягом 1, 3 і 5 діб і визначали границю міцності при стиску зразків (рисунок 2.1). Як видно з отриманих результатів, із подовженням тривалості твердіння зразків спостерігається загальна тенденція зростання їх механічної міцності. Так, механічна міцність зразків із отверджувачем зростає на  $6,0 \text{ Н/мм}^2$  і  $10,4 \text{ Н/мм}^2$  через 3 і 5 діб твердіння відповідно. Відмічено більш інтенсивне протікання процесу твердіння зразків, що не містять  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  і при подовженні тривалості твердіння до 3 діб величина границі міцності при стиску зростає з  $13,7 \text{ Н/мм}^2$  до  $30,2 \text{ Н/мм}^2$  (на  $16,5 \text{ Н/мм}^2$  – у 2,2 рази), а при подальшому твердінні до 5 діб механічна міцність зразків підвищується до  $53,0 \text{ Н/мм}^2$  (на  $39,3 \text{ Н/мм}^2$  – у 3,9 рази) у порівнянні з міцністю зразків із тривалістю твердіння 1 доба. З огляду на загальну тенденцію зростання механічної міцності зразків, то процес структуроутворення при твердінні зразків пов'язано зі зміцненням композиту за рахунок гідратації та гідролізу мінералів цементу, зокрема моноалюмінату кальцію  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , з водою, що міститься у рідкому склі.

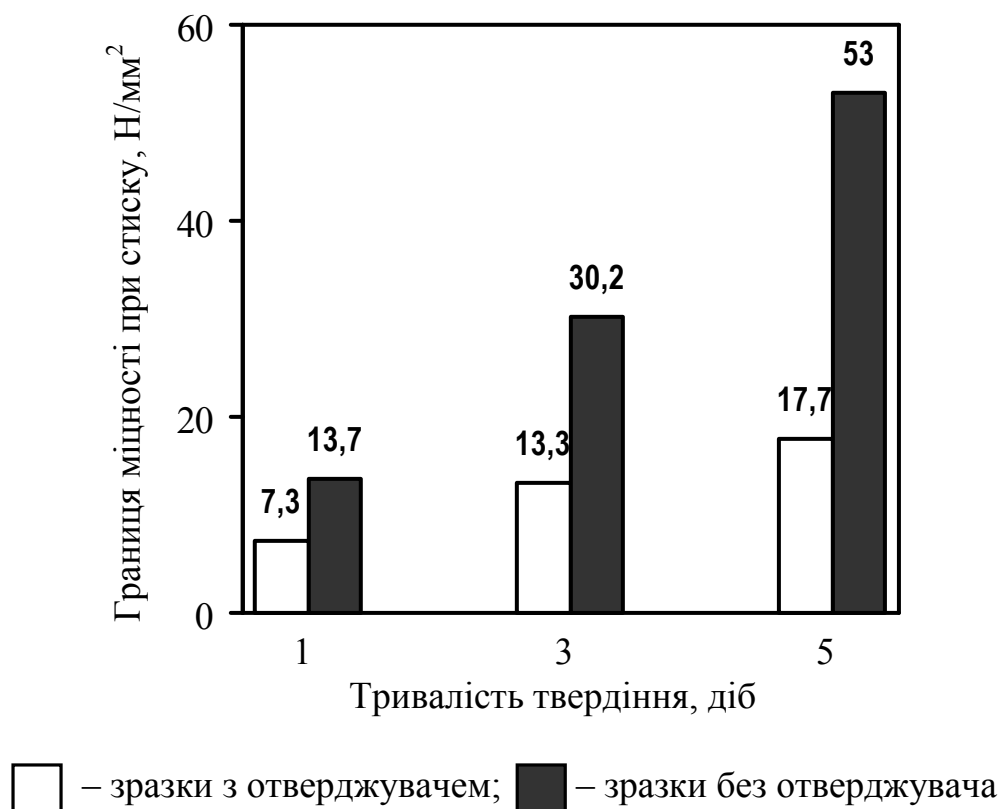
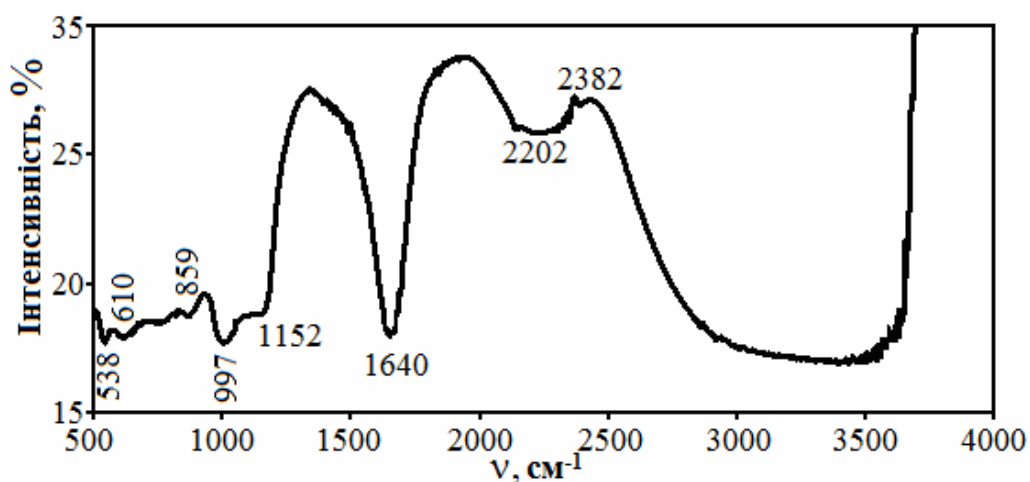


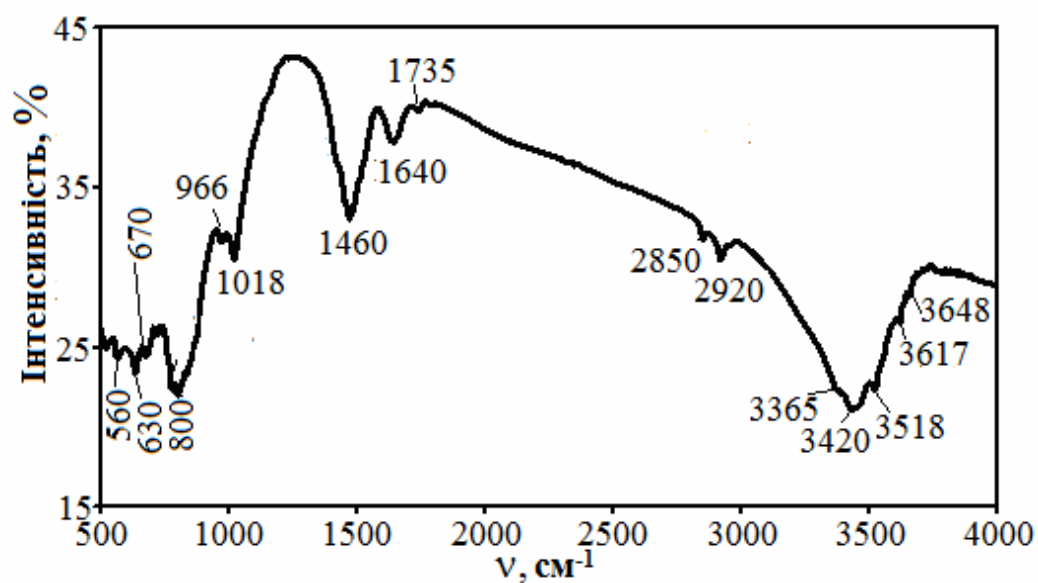
Рисунок 2.1 – Змінення границі міцності при стиску зразків на ранніх стадіях твердіння

Зважаючи на те, що кількість води у складі рідкого скла обмежена, то процеси гідратації протікають на незначній частині поверхні часток цементу, і результатом цих процесів є зневоднення гелю кремнекислоти, що обумовлює отвердження рідкого скла та сприяє утворенню міцних прошарків новоутворень, забезпечуючи зростання міцності зразків без  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Таким чином, механічна міцність зразків без отверджувача на  $6,4 \text{ Н/мм}^2$ , на  $16,9 \text{ Н/мм}^2$  і на  $35,3 \text{ Н/мм}^2$  більша, ніж міцність зразків із  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  після твердіння протягом 1, 3 і 5 діб відповідно. Це дає підстави для висновку, що  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  гальмує гідратацію мінералів глиноземистого цементу і знижує швидкість набору міцності зразків внаслідок першочергового проходження гідролізу вихідних продуктів – рідкого скла і  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , і зменшення кількості молекул води, які приймають участь у гідратації клінкерних мінералів глиноземистого цементу.

З використанням ІЧ-спектроскопії досліджували вплив тривалості твердіння зразків композиції без отверджувача на процеси взаємодії мінералів глиноземистого цементу з рідким склом. Спектрограми вихідних компонентів композиції – глиноземистого цементу і рідкого скла наведені на рисунку 2.2.



а



б

а – рідке скло; б – глиноземистий цемент

Рисунок 2.2 – ІЧ-спектрограми вихідних компонентів композиції

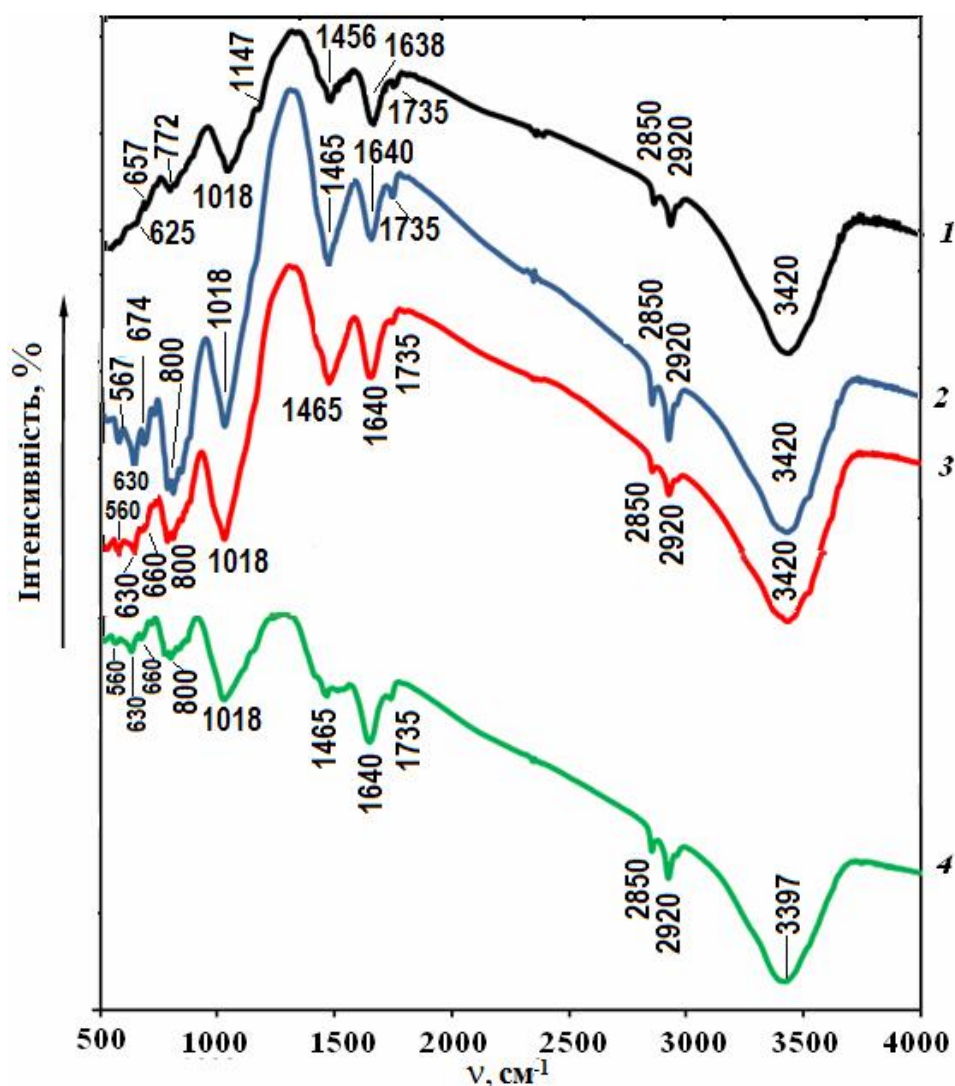
На ІЧ-спектрограмі рідкого скла (див. рис. 2.2, а) смуги поглинання у діапазоні частот 500 – 860  $\text{cm}^{-1}$  із максимумами 538  $\text{cm}^{-1}$  і 859  $\text{cm}^{-1}$  відповідають

зв'язкам  $Me-O$  (де  $Me$  – катіон  $Na^+$ ), а смуга  $610\text{ см}^{-1}$  відповідає коливанням груп  $Si-O-Si$  [42]. Максимум  $997\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням гідроксилів у групах  $Si-O-H$  трьох типів, що обумовлено поліконденсацією гідратованих іонів  $HSiO_4^{3-}$ ,  $H_3SiO_4^-$  і  $H_4SiO_4$  [38 – 40]. Плече  $1152\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним асиметричним коливанням мостикового кисню у групі  $Si-O-Si$  [39, 41]. Вода у розчині рідкого скла міститься, як у вільному, так у зв'язаному вигляді, на що вказує широка смуга поглинання в інтервалі частот  $2800 - 3670\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентним симетричним коливанням групи  $O-H$  (зв'язана вода з полісилікатним розчином), а максимум поглинання  $1640\text{ см}^{-1}$  характеризує деформаційні коливання  $H-O-H$  (незв'язана вода). Смуги з максимумами  $2202\text{ см}^{-1}$  і  $2382\text{ см}^{-1}$  відповідають валентним асиметричним коливанням  $C=O$ , внаслідок розчиненого вуглекислого газу повітря [39].

Смуги поглинання на ІЧ-спектрограмі цементу (рис. 2.2, б) в області  $500 - 900\text{ см}^{-1}$  відповідають змішаним складним комбінаціям зв'язків  $Al-O$  і  $Ca-O$ , що характерно для суміші моноалюмінату кальцію і силікатів кальцію. Також смуга низької інтенсивності з максимумом  $670\text{ см}^{-1}$  може бути віднесена до коливань тетраедричної групи  $[FeO_4]$ . В області  $960 - 1060\text{ см}^{-1}$  смуги з максимумами  $966\text{ см}^{-1}$  і  $1018\text{ см}^{-1}$  відповідають валентним асиметричним коливанням мостикового кисню в групі  $Si-O-Si$  [42]. Крім того, область частот поглинання і межах  $800 - 1000\text{ см}^{-1}$  відповідає зв'язкам  $OH-Me$  ( $Me$  – катіони  $Fe$ ,  $Al$ ). Смуги поглинання низької інтенсивності  $2850\text{ см}^{-1}$  і  $2920\text{ см}^{-1}$  відносяться до валентних коливань груп  $C-H$  [43], а глибока смуга з максимумом  $1460\text{ см}^{-1}$  вказує на наявність хімічно незв'язаної води. Дві смуги з максимумами  $1640\text{ см}^{-1}$  і  $1735\text{ см}^{-1}$  відповідають області деформаційних коливань  $OH$ -зв'язку, тобто відносяться до води між шарами і адсорбованій воді на мінералах цементного клінкеру. Смуги поглинання в області  $3300 - 3700\text{ см}^{-1}$  відповідають валентним коливанням гідроксильних груп- $OH$ . Глибина та на півширина смуг поглинання з максимумом  $1640\text{ см}^{-1}$ ,  $1735\text{ см}^{-1}$  і  $3420\text{ см}^{-1}$ , що відповідають валентним та деформаційним коливанням  $OH$ -груп і

H—O—H, вказують на наявність гідроксильного шару на дисперсних частинках цементу внаслідок високої адсорбційної здатності мінералів цементу.

На рисунку 2.3 представлені ІЧ-спектри поглинання композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» з різною тривалістю твердіння: 0 діб – свіжоприготовлена композиція та після твердіння протягом 1, 3 і 5 діб [45].



Тривалість твердіння: 1 – 0 діб; 2 – 1 доба; 3 – 3 доби; 4 – 5 діб

Рисунок 2.3 – ІЧ-спектри поглинання композиції

На спектрі свіжоприготовленої композиції (див. рис. 2.3, крива 1) спостерігаються смуги, які притаманні спектру поглинання глиноземистого цементу (див. рис. 2.2, б), з максимумами  $3420\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1735\text{ cm}^{-1}$ ,  $1638\text{ cm}^{-1}$  і  $1456\text{ cm}^{-1}$ . Накладення спектрів рідкого скла і цементу



в інтервалі частот  $1200 - 1700 \text{ см}^{-1}$  змінює перерозподіл інтенсивності та на півширини смуг із локальними максимумами  $1460 \text{ см}^{-1}$   $1640 \text{ см}^{-1}$ , які відповідають хімічно незв'язаній воді – деформаційні коливання  $\text{H—O—H}$ . Плече  $1152 \text{ см}^{-1}$  – валентні в групі  $\text{Si—O—Si}$  незначно зсувається до  $1147 \text{ см}^{-1}$  (див. рис. 2.3, крива 1), а максимум  $997 \text{ см}^{-1}$  (валентні коливання гідроксилів у групах  $\text{Si—O—H}$ ), що спостерігається на спектрі рідкого скла (див. рис. 2.2, а), зникає за рахунок перекриття смугою з максимумом  $1018 \text{ см}^{-1}$  зв'язку  $\text{Si—O—Si}$  на спектрі цементу (див. рис. 2.2, б). У порівнянні зі спектрограмою цементу (див. рис. 2.2, б) смуга з максимумом  $800 \text{ см}^{-1}$  зсувається у низькочастотну область – максимум  $772 \text{ см}^{-1}$  (див. рис. 2.3, крива 1), що пов'язано з початком процесів гідратації  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  з утворенням гідроалюмінатів і гелю гідроксиду алюмінію, а смуги  $657 \text{ см}^{-1}$  і  $625 \text{ см}^{-1}$  відповідають змішаним складним комбінаціям зв'язків  $\text{Al—O}$  і  $\text{Ca—O}$ .

Зростання тривалості твердіння композиції впливає на змінення характеру спектрограм (див. рис. 2.3, криві 2 – 4), як у порівнянні зі свіжоприготовленою композицією – 0 діб (див. рис. 2.3, крива 1). Смуги поглинання з максимумом  $3420 \text{ см}^{-1}$  (див. рис. 2.3, крива 2 і 3) і  $3397 \text{ см}^{-1}$  (див. рис. 2.3, крива 4), що відповідають валентним коливанням гідроксильних груп-ОН, незалежно від тривалості твердіння залишилися не змінними у порівнянні з інтенсивністю і на півшириною смуги свіжоприготовленої композиції (див. рис. 2.3, крива 1), що свідчить про наявність кристалогідратів. Практично не зазнали змін смуги з максимумами  $2850 \text{ см}^{-1}$  і  $2920 \text{ см}^{-1}$ , що відносяться до валентних коливань груп  $\text{C—H}$ , хоча після тривалості твердіння протягом 1 доби незначно зростає інтенсивність цих смуг. Суттєво зросла інтенсивність і напівширина смуг із локальними максимумами  $1465 \text{ см}^{-1}$  і  $1640 \text{ см}^{-1}$ , які відповідають хімічно незв'язаній воді – деформаційні коливання груп-ОН, композицій після твердіння 1 і 3 доби (див. рис. 2.3, криві 2 і 3), і свідчить про наявність субмікрочисталів гідратів  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  і  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . При зростанні тривалості твердіння до 5 діб (див. рис. 2.3, крива 4) значно знижується інтенсивність смуги з максимумом  $1465 \text{ см}^{-1}$ ,

практично смуга перероджується у плече, що пов'язано з процесами перекристалізації кристалогідратів та утворенням трьохкальцієвого гідроалюмінату  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з виділенням гелю гідроксиду алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Значних змін зазнають смуги в області частот поглинання  $500 - 1100 \text{ см}^{-1}$ . Так інтенсивність і напівширина смуги з максимумом  $1018 \text{ см}^{-1}$  композицій з тривалістю твердіння 1 і 3 доби зростають у порівнянні зі смугою свіжоприготовленої композиції (див. рис. 2.3, крива 1). При цьому чітко виявляється смуга поглинання з максимумом  $800 \text{ см}^{-1}$ , яка характерна для проби цементу (див. рис. 2.2, б), інтенсивність якої знижується при подовженні тривалості твердіння композиції, що вірогідно пов'язано з поглибленням процесів гідратації клінкерних мінералів. Ще більше знижується інтенсивність смуги з максимумами  $1018 \text{ см}^{-1}$  і  $800 \text{ см}^{-1}$  – валентні коливання алюмінію в октаедричній координації  $[\text{AlO}_6]$ , на спектрограмі проби композиції з тривалістю твердіння 5 діб (див. рис. 2.3, крива 4). При зростанні тривалості твердіння до 3 діб і 5 діб значно знижується інтенсивність смуг в області частот поглинання  $500 - 700 \text{ см}^{-1}$  (див. рис. 2.3, криві 3 і 4) та зниження інтенсивності смуги  $800 \text{ см}^{-1}$ .

Узагальнюючи результати ІЧ-спектроскопії композицій «глиноземистий цемент – рідке скло» в залежності від тривалості твердіння визначено, що при твердінні протікають процеси гідратації клінкерних мінералів цементу, чому сприяє вода розчину рідкого скла, і ці процеси супроводжуються полімеризацією рідкого скла, тобто з його отвердженням.

### 2.3 Дослідження фізико-хімічних процесів при термічному нагріванні композиції «глиноземистий цемент – рідке скло»

Дослідження процесів взаємодії композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» при термічному нагріванні проводили з використанням диференційно-термічного аналізу. Для порівняння досліджували рідке скла (рисунок 2.4).

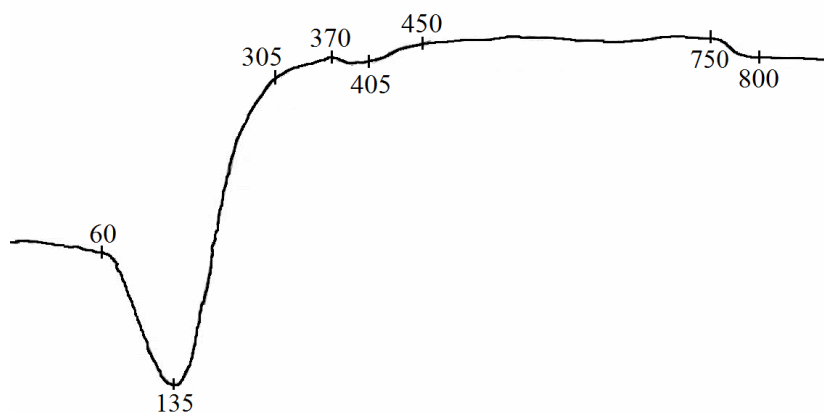
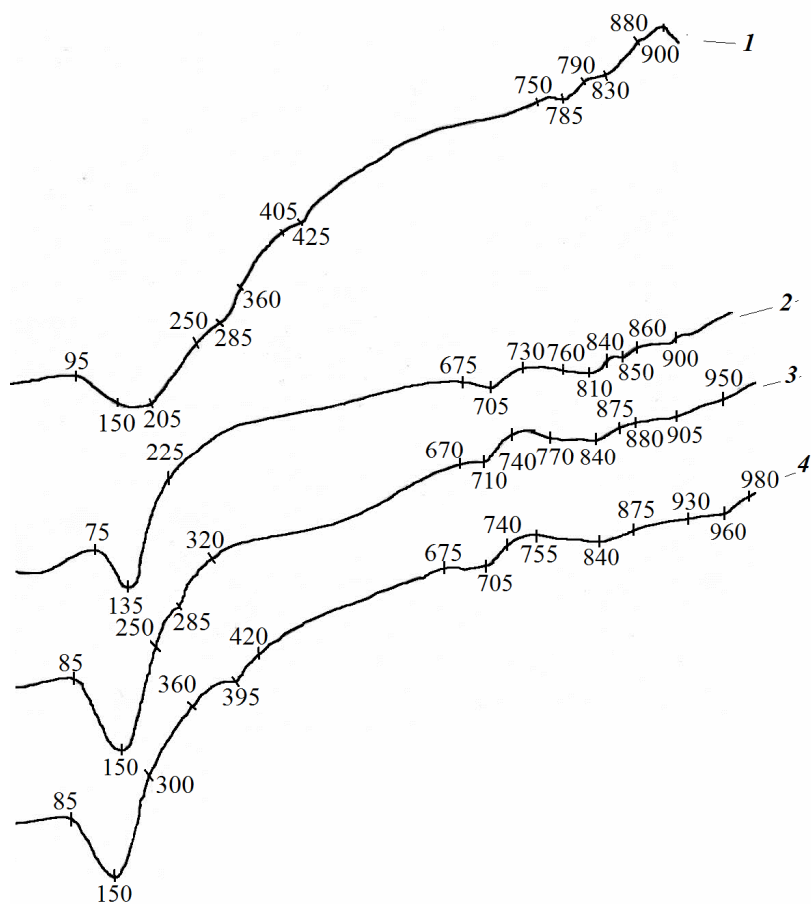


Рисунок 2.4 – Диференційно-термічна крива рідкого скла

На кривій ДТА рідкого скла (див. рис. 2.4) яскраво виражений ендотермічний ефект в інтервалі 60 – 305 °С з максимумом при 135 °С відповідає виділенню основної кількості адсорбційної вологи та зневодненню гелю кремнієвої кислоти. В інтервалі температур 370 – 450 °С (максимум при 405 °С) спостерігається ендотермічний ефект, який відповідає остаточному зневодненню гелю кремнієвої кислоти. Ендотермічний ефект в інтервалі 750 – 800 °С відповідає процесу полімеризації кремнекисневих тетраедрів [2].

Диференційно-термічні криві композиції «глиноземистий цемент – вода» через 1 добу твердіння та «глиноземистий цемент – рідке скло» через 1, 3 і 5 діб твердіння (рисунок 2.5).

Особливістю кривої диференційно-термічного аналізу композиції «глиноземистий цемент – вода» (див. рис. 2.5, крива 1) є наявність екзотермічного ефекту при 900 °С, який відповідає утворенню моноалюмінату кальцію ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) і перетворенням  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Цей ефект відсутній на кривих композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» (див. рис. 2.5, криві 2, 3, 4) внаслідок накладання ендотермічних ефектів, які пов'язані з полімеризацією кремнекисневих тетраедрів рідкого скла.



1 – композиція «глиноземистий цемент – вода»;  
 2, 3, 4 – композиція «глиноземистий цемент – рідке скло»  
 Тривалість твердіння: 2 – 1 доба; 3 – 3 доби; 4 – 5 діб

Рисунок 2.5 – Криві диференційно-термічного аналізу композицій

Крім того, подовження тривалості твердіння композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» (див. рис. 2.5, криві 2, 3, 4), внаслідок процесів більш глибокої гідратації  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , обумовлює підвищення температури екзотермічного ефекту, який відповідає ступеневій дегідратації  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  і  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  та перекристалізації у стабільний  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  з виділенням гелю гідроксиду. Аналіз термічних ефектів проводився за даними науково-технічної літератури [2, 33, 46] (таблиця 2.1).

В подальших дослідженнях визначали вплив тривалості твердіння зразків композицій без отверджувача і з  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  на фізико-технічні показники їх властивостей після термообробки при  $140^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  і  $1200^\circ\text{C}$  (таблиця 2.2, рисунок 2.6).

Таблиця 2.1 – Температурні інтервали ендотермічних ефектів за результатами диференційно-термічного аналізу

Проби композиції				Природа ефекту
«глиноземистий цемент – вода» (крива 1, рис. 2.5)	«глиноземистий цемент – рідке скло»			
	Тривалість твердіння, діб			
	1 (крива 2, рис. 2.5)	3 (крива 3, рис. 2.5)	5 (крива 4, рис. 2.5)	
<u>95 – 250</u> 150 – 205				Ступенева дегідратація $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та перекристалізація у стабільний $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з виділенням гелю гідроксиду алюмінію – $\text{Al}(\text{OH})_3$
	<u>60 – 225</u> 135	<u>85 – 250</u> 150	<u>85 – 300</u> 150	Виділення основної кількості адсорбційної вологи, зневоднення гелю кремнієвої кислоти. Ступенева дегідратація $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та перекристалізація у стабільний $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з виділенням гелю гідроксиду алюмінію – $\text{Al}(\text{OH})_3$
	–	<u>270 – 320</u> 285	–	Ступенева дегідратація $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та перекристалізація у стабільний $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з виділенням гелю гідроксиду алюмінію – $\text{Al}(\text{OH})_3$
<u>285 – 360</u> -				Ступенева дегідратація $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та перекристалізація у стабільний $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з виділенням гелю гідроксиду алюмінію – $\text{Al}(\text{OH})_3$
	–	–	<u>360 – 420</u> 395	Остаточне зневоднення гелю кремнієвої кислоти. Ступенева дегідратація $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та перекристалізація у стабільний $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з виділенням гелю гідроксиду алюмінію – $\text{Al}(\text{OH})_3$
<u>405 – 425</u> -				Ступенева дегідратація $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ та перекристалізація у стабільний $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з виділенням гелю гідроксиду алюмінію – $\text{Al}(\text{OH})_3$

Закінчення таблиці 2.1

Проби композиції				Природа ефекту
«глиноземистий цемент – вода» (крива 1, рис. 2.5)	«глиноземистий цемент – рідке скло»			
	Тривалість твердіння, діб			
	1 (крива 2, рис. 2.5)	3 (крива 3, рис. 2.5)	5 (крива 4, рис. 2.5)	
	$\frac{675 - 730}{705}$	$\frac{670 - 740}{710}$	$\frac{675 - 740}{705}$	Полімеризація кремнекисневих тетраедрів рідкого скла. Виділення кристалізаційної води з гелю та кристалізація гібситу $Al(OH)_3$ , перехід в $\gamma-Al_2O_3$ та виділення залишку кристалізаційної вологи з $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$
$\frac{750 - 790}{785}$				Полімеризація кремнекисневих тетраедрів рідкого скла. Виділення кристалізаційної води з гелю та кристалізація гібситу $Al(OH)_3$ , перехід в $\gamma-Al_2O_3$ та виділення залишку кристалізаційної вологи з $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$
$\frac{790 - 880}{830}$				Полімеризація кремнекисневих тетраедрів рідкого скла. Виділення кристалізаційної води з гелю та кристалізація гібситу $Al(OH)_3$ , перехід в $\gamma-Al_2O_3$ та виділення залишку кристалізаційної вологи з $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ , утворення $CaO \cdot Al_2O_3$
	$\frac{760 - 840}{810}$	$\frac{770 - 875}{840}$	$\frac{755 - 875}{840}$	Полімеризація (і деполімеризація) кремнекисневих тетраедрів. Виділення кристалізаційної води з гелю та кристалізація гібситу $Al(OH)_3$ , перехід в $\gamma-Al_2O_3$ та виділення залишку кристалізаційної вологи з $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ , утворення $CaO \cdot Al_2O_3$
	$\frac{840 - 860}{850}$			
	$\frac{860 - 900}{-}$	$\frac{880 - 950}{905}$	$\frac{930 - 980}{960}$	Деполімеризація кремнекисневих тетраедрів рідкого скла, утворення $CaO \cdot Al_2O_3$ , перехід $Al(OH)_3$ в $\gamma-Al_2O_3$

Примітка: чисельник – температурний інтервал ефекту,  $^{\circ}C$ ; знаменник – температура максимуму,  $^{\circ}C$ .

Таблиця 2.2 – Уявна щільність та відкрита пористість експериментальних зразків після термічної обробки

Температура, °C	Показник властивостей	Тривалість твердіння(кількість діб)		
		1	3	5
140	Уявна щільність, г/см <sup>3</sup>	<u>2,16</u> 2,17	<u>2,17</u> 2,20	<u>2,16</u> 2,20
	Відкрита пористість, %	<u>26,13</u> 24,32	<u>26,90</u> 24,10	<u>27,18</u> 24,23
600	Уявна щільність, г/см <sup>3</sup>	<u>2,11</u> 2,13	<u>2,13</u> 2,14	<u>2,11</u> 2,10
	Відкрита пористість, %	<u>31,08</u> 30,15	<u>31,58</u> 30,20	<u>31,16</u> 30,59
800	Уявна щільність, г/см <sup>3</sup>	<u>2,05</u> 2,07	<u>2,06</u> 2,07	<u>2,04</u> 2,13
	Відкрита пористість, %	<u>32,42</u> 31,52	<u>31,79</u> 30,14	<u>33,33</u> 30,85
1000	Уявна щільність, г/см <sup>3</sup>	<u>2,01</u> 2,08	<u>2,06</u> 2,14	<u>2,07</u> 2,15
	Відкрита пористість, %	<u>32,60</u> 30,19	<u>32,35</u> 28,66	<u>35,01</u> 29,40
1200	Уявна щільність, г/см <sup>3</sup>	<u>2,72</u> 2,77	<u>2,75</u> 2,85	<u>2,73</u> 2,81
	Відкрита пористість, %	<u>6,42</u> 3,56	<u>5,89</u> 1,89	<u>7,21</u> 2,18

Примітка: чисельник – зразки з отверджувачем; знаменник – зразки без отверджувача.

Як видно з отриманих даних (див. табл. 2.2) незалежно від тривалості твердіння зразки без отверджувача відрізняються від зразків із Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> більш високою уявною щільністю та більш низькою відкритою пористістю. Відмічено, зростання величини відкритої пористості зразків в інтервалі температур термообробки 140 – 800 °C, що обумовлено процесами визначеними при проведенні диференційно-термічного аналізу (див. рис. 2.5, табл. 2.1). При підвищенні температури випалу до 1000 °C пористість зразків із Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> зростає на 0,18 – 1,68 %, а без отверджувача – знижується на 1,33 – 1,48 %, що свідчить про більш інтенсивне спікання та ущільнення композиту без Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Остаточне спікання зразків відповідає температурі випалу 1200 °C, що сприяє зниженню

відкритої пористості зразків з  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  до 5,89 – 7,21 % і зразків без отверджувача до 1,89 – 3,56 % та відповідним підвищенням уявної щільності до 2,72 – 2,75 г/см<sup>3</sup> і 2,77 – 2,85 г/см<sup>3</sup>.

Неоднозначний вплив тривалості твердіння і температури термообробки на змінення границі міцності при стиску зразків, але зниження міцності при високих температурах випалу обумовлено виділенням вологи, перекристалізацією гідроалюмінатів кальцію та деструкцією рідкого скла [46, 47] (див. рис. 2.5, табл. 2.2). Так, для зразків із тривалістю твердіння 1 доба в інтервалі температур 140 – 800 °С механічна міцність зразків із  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  знижується з 46,8 Н/мм<sup>2</sup> до 34,9 Н/мм<sup>2</sup>, і з 52,5 Н/мм<sup>2</sup> до 37,9 Н/мм<sup>2</sup> у зразків без отверджувача. При підвищенні температури до 1000 °С і 1200 °С міцність зразків із  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  зростає до 42,6 Н/мм<sup>2</sup> і 140,5 Н/мм<sup>2</sup> відповідно. Тенденція змінення границі міцності при стиску зразків композицій із тривалістю твердіння 3 доби відповідає зниженню міцності зразків при підвищенні температури термообробки з 140 °С до 600 °С на 13,8 Н/мм<sup>2</sup> і 10,0 Н/мм<sup>2</sup> для зразків із  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  і без отверджувача відповідно. Зростання температури випалу з 600 °С до 800 °С сприяє підвищенню механічної міцності зразків із  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  на 11 Н/мм<sup>2</sup> і зразків без отверджувача на 10,4 Н/мм<sup>2</sup>. При температурі випалу 1000 °С спостерігається зниження механічної міцності на 10,2 Н/мм<sup>2</sup> і 8,2 Н/мм<sup>2</sup> для зразків із  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  і без отверджувача відповідно. Після випалу при 1200 °С механічна міцність зразків з  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  і без отверджувача знову зростає на 62,8 Н/мм<sup>2</sup> і на 125,9 Н/мм<sup>2</sup> відповідно. Аналогічна тенденція зберігається і для зразків без отверджувача з тривалістю твердіння 5 діб (див. рис. 2.6): при підвищенні температури з 140 °С до 600 °С і з 800 °С до 1000 °С механічна міцність зразків знижується з 80,3 Н/мм<sup>2</sup> до 43,1 Н/мм<sup>2</sup> і з 58,3 Н/мм<sup>2</sup> до 49,4 Н/мм<sup>2</sup>. Зростання міцності зразків на 15,2 Н/мм<sup>2</sup> і на 55,3 Н/мм<sup>2</sup> спостерігається при підвищенні температури з 600 °С до 800 °С і з 1000 °С до 1200 °С відповідно. Для зразків із  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  і з терміном твердіння 5 діб механічна міцність повільно знижується з 55 Н/мм<sup>2</sup> до 32,9 Н/мм<sup>2</sup> при підвищенні температури термообробки з 140 °С до 1000 °С, і зростає на 59,6 Н/мм<sup>2</sup> лише після випалу при 1200 °С.



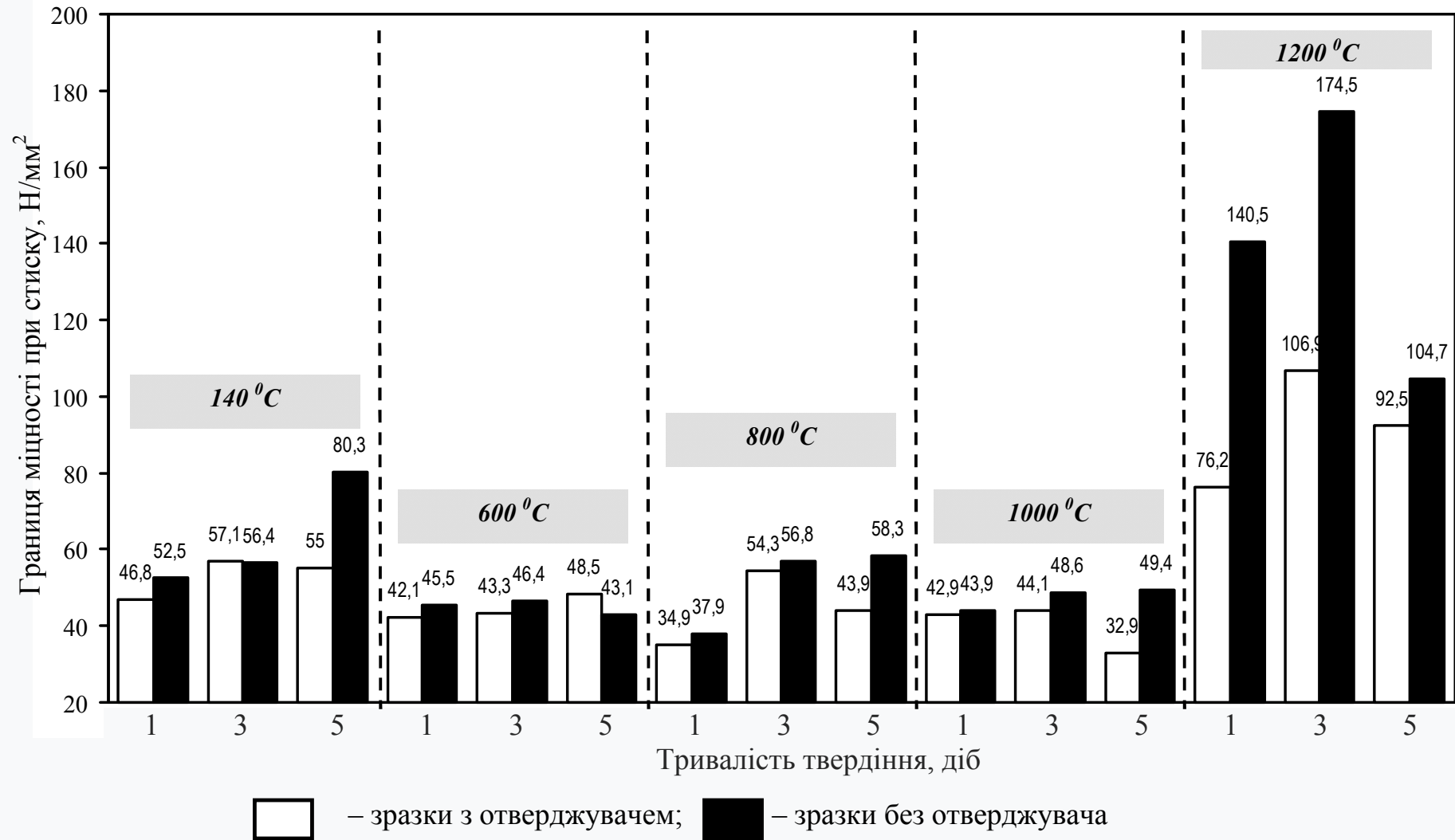


Рисунок 2.6 – Вплив тривалості твердіння зразків та температури термічної обробки на змінення величини границі міцності при стиску

Узагальнюючи результати визначення показників властивостей зразків композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» без отверджувача і з отверджувачем із терміном твердіння 1, 3 і 5 діб після їх термообробки в інтервалі температур 140 – 1200 °С встановлено, що відсутність отверджувача у складі маси композиції забезпечує досягнення необхідних значень показників властивостей зразків. Причому, тривалість твердіння зразків без отверджувача протягом 3 діб забезпечує найкраще поєднання властивостей композитів. Тому, в подальшому проводили дослідження мінералогічного складу зразків із тривалістю твердіння 3 доби та після термічної обробки в інтервалі температур 140 – 1200 °С, а для порівняння приведено рентгенограма глиноземистого цементу з роботи авторів [48] із особистою інтерпретацією дифракційних максимумів (рисунок 2.7).

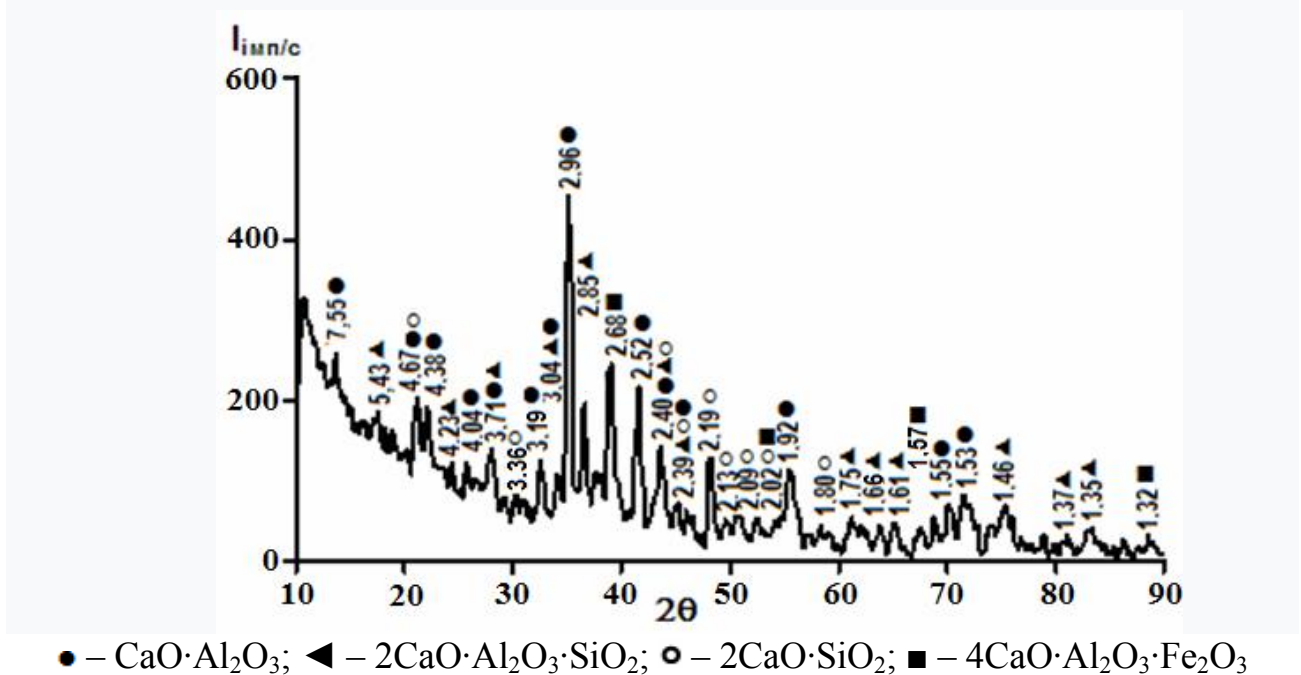


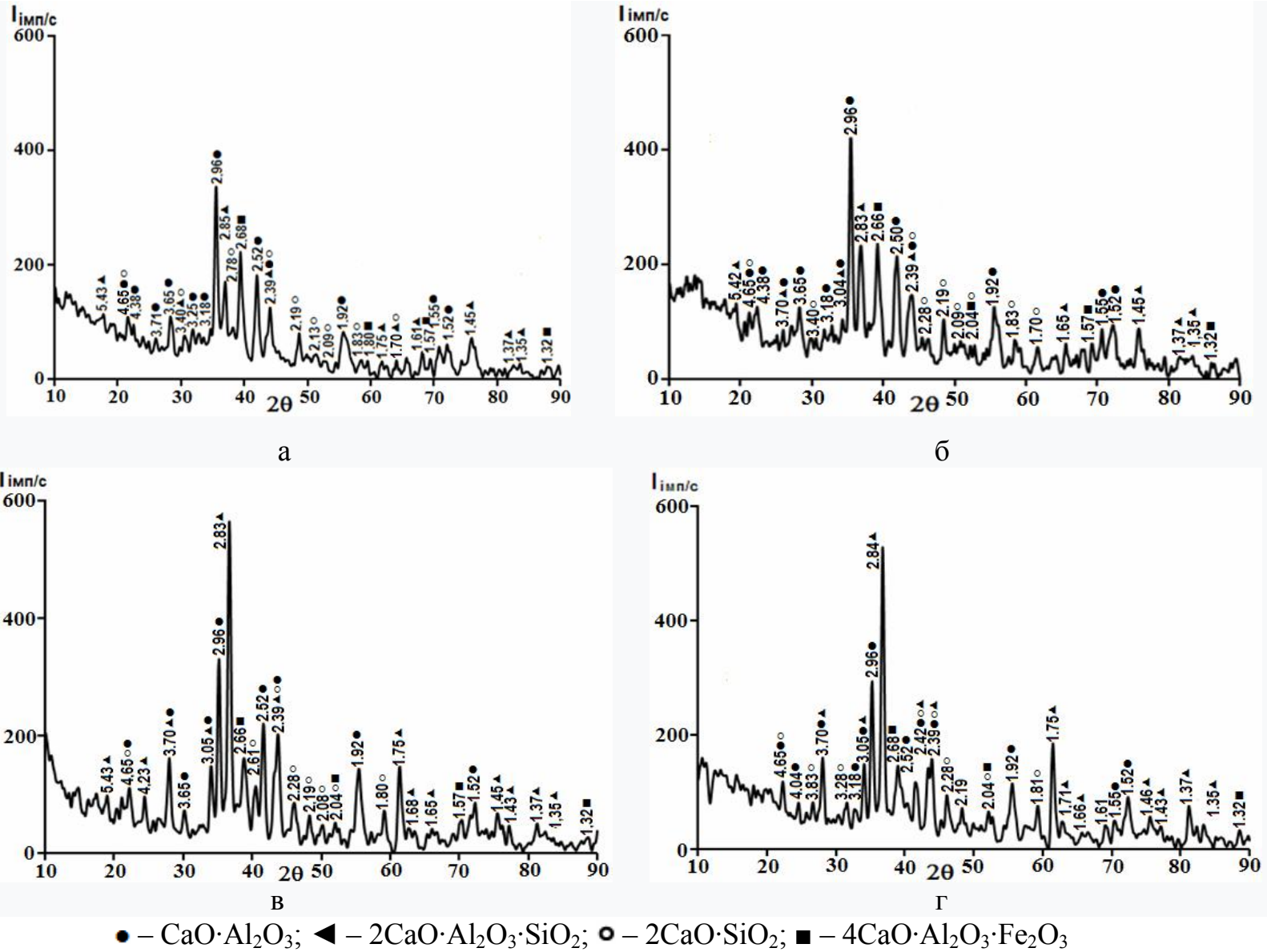
Рисунок 2.7 – Дифрактограма глиноземистого цементу

Аналіз дифрактограми цементу свідчить про те, що основною фазою є  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  з дифракційними максимумами високої ( $d\cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,96$ ), середньої ( $d\cdot 10^{-10}$ ,  $m = 4,38$ ;  $2,52$ ;  $1,92$ ) та низької ( $d\cdot 10^{-10}$ ,  $m = 7,55$ ;  $3,70$ ;  $3,19$ ;  $1,55$ ;  $1,53$ ) інтенсивності. Силікати кальцію представлені  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$

( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 5,43; 4,23; 2,85; 1,75; 1,66; 1,46; 1,37; 1,35$ ) і  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 3,36; 2,13; 2,09; 1,80$ ). Рефлекси низької інтенсивності ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,68; 1,58; 1,32$ ) відповідають  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Декілька дифракційних максимумів одночасно відповідають  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  і  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 4,65$ ),  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 3,70; 3,04$ ) та  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  і  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,40; 2,39$ ) [48].

Дифрактограми проб зразків композицій «глиноземистий цемент – рідке скло» після термічної обробки при  $140^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  і  $1200^\circ\text{C}$  представлені на рисунку 2.8. Дифрактограма проби зразку після термічної обробки при  $140^\circ\text{C}$  (див. рис. 2.8, а) відрізняється від дифрактограми глиноземистого цементу (див. рис. 2.7) лише за інтенсивністю дифракційних максимумів, яка дещо знижується у пробі зразка композиції внаслідок присутності аморфної фази рідкого скла та появою піку середньої інтенсивності ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 3,65$ ), що відповідає  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

На дифрактограмі проби після випалу при  $800^\circ\text{C}$  (див. рис. 2.8, б) спостерігається зростання інтенсивності основної фази  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,96; 2,50; 1,92; 1,55; 1,52$ ). Значних змін потерпає мінералогічний склад проб зразків після випалу при  $1000^\circ\text{C}$  і  $1200^\circ\text{C}$  (див. рис. 2.8, в, г). Так, інтенсивність дифракційних максимумів основної фази  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 3,65; 2,96; 2,52; 2,50$ ) знижується, а максимум ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 3,65$ ) при  $1200^\circ\text{C}$  (див. рис. 2.8, г) зникає. При цьому, інтенсивність піків ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,83; 3,04$ ), що відповідають  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  та одночасно  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  і  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  значно підвищується. Зростання інтенсивності дифракційних максимумів  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,19; 2,28; 2,08$ ) та поява максимуму ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,61$ ) після випалу при  $1000^\circ\text{C}$  (див. рис. 2.8, в) можливо пов'язані з модифікаційними перетвореннями  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\gamma$ -форма існує до  $850^\circ\text{C}$ , а  $\alpha'$ -форма стабільна в межах  $850 - 1450^\circ\text{C}$  [34]), що підтверджується зниженням інтенсивності максимумів ( $d \cdot 10^{-10}$ ,  $m = 2,39; 2,19; 2,68; 2,08$ ) (див. рис. 2.8, г).



Температура термообработки: а) 140 °C; б) 800 °C; в) 1000 °C; г) 1200 °C

Рисунок 2.8 – Дифрактограми проб зразків композицій «глиноземистий цемент – рідке скло»

Узагальнюючи результати рентгенофазового аналізу зразків композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» встановлено, що процеси взаємодії цементу, а саме, моноалюмінату кальцію і продуктів термообробки рідкого скла, протікають з утворенням геленіту, що забезпечує спікання матеріалу при температурах 1000 °С і 1200 °С та досягнення мінімальної відкритої пористості та максимального зміцнення зразків (див. табл. 2.2, рис. 2.6).

На підставі проведених досліджень запропоновано наступний механізм отвердження рідкого скла глиноземистим цементом. На поверхні часток цементу композиції в процесі гідратації клінкерних мінералів, зокрема, основного мінералу моноалюмінату кальцію, за рахунок води розчину рідкого скла протікає гідроліз і утворюються іони кальцію  $\text{Ca}^{2+}$ , що обумовлює утворення з силіцієм скла структури низькоосновних гідросилікатів кальцію  $\text{C} - \text{S} - \text{H}$  при одночасному виділенню кремнегелю у в'язко-пластичному стані, який виконує роль в'язучого та сприяє структуроутворенню за участю гідросилікатів кальцію, гідратів кальцій алюмінатів, кремнегелю і гелю гідрату алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , і, як наслідок, забезпечує зміцнення композиту. Формування полімерної сітки, яка мітить структурні складові рідкого скла і алюмогелю, що утворюється при гідратації моноалюмінату кальцію, та сприяє утворенню шару модифікованого в'язучого на поверхні часток цементу і зростання міцності якого забезпечується зміцненням кристалічного зростку кристалогідратів при підвищенні тривалості твердіння композиту. Глибина процесів гідратації моноалюмінату кальцію при твердінні композиту визначає співвідношення між сумішшю гідроалюмінатів  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  і  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  та трьохкальцієвим гідроалюмінатом  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , що визначає ступінь впливу на високотемпературні процеси дегідратації та перекристалізації кристалогідратів у моноалюмінат кальцію, виділення кристалізаційної води з гелю та кристалізація гібситу  $\text{Al}(\text{OH})_3$  із подальшими модифікаційними перетвореннями в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полімеризація і деполімеризація кремнекисневих тетраедрів, які обумовлюють зниження механічної міцності композиту до температур його спікання.

## ВИСНОВКИ

1. За результатами визначення впливу тривалості твердіння зразків композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» без отверджувача і з отверджувачем – натрію гексафлуорсилікатом ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) на змінення механічної міцності композитів встановлено, що основних клінкерний мінерал цементу – моноалюмінат кальцію при взаємодії з водним розчином натрієвого рідкого скла внаслідок процесів гідратації виконує роль отверджувача силікатної зв'язки та забезпечує при подовженні тривалості твердіння від 1 доби до 5 діб зростання механічної міцності зразків. На підставі даних ІЧ-спектроскопії зразків композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» без отверджувача встановлено, що зростання тривалості твердіння поглиблює процеси гідратації мінералів цементу за рахунок утворення кристалогідратів і гелю гідроксиду алюмінію, перекристалізації та утворення нових видів кристалогідратів, що разом з процесами гелеутворення та полімеризації рідкого скла, забезпечує формування механічно міцної структури композиту.

2. За встановленими закономірностями змінення показників властивостей зразків дослідних композицій після термообробки в інтервалі температур 140 – 1200 °С, даними диференційно-термічного і рентгенофазового аналізів визначено доцільний термін твердіння композиції в нормальних умовах – 3 доби, що забезпечує спікання композиту і досягнення комплексу заданих показників властивостей зразків.

3. На підставі проведених досліджень композиційного в'язучого «глиноземистий цемент – рідке скло» запропоновано механізм отвердження рідкого скла клінкерними мінералами глиноземистого цементу та визначено перебіг фізико-хімічних процесів взаємодії глиноземистого цементу і рідкого скла в залежності від тривалості твердіння композиції, що може бути використано при проектуванні в'язучих і складів жаростійких і вогнетривких бетонів і виробів.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Неформованные огнеупоры / Г.Д. Семченко. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2007. – 304 с.
2. Справочник: Огнеупорные бетоны. / С.Р. Замятин, А.К. Пургин, Л.Б. Хорошавин, И.П. Цибин, В.Д. Кокшаров. – М.: Металлургия, 1982. – 192 с.
3. Кащеев И.Д. Химическая технология огнеупоров: учеб. / И.Д. Кащеев, К.К. Стрелов, П.С.Мамыкин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с.
4. Тарасов Р.В., Макарова Л.В., Калинина В.А. Анализ состояния производства жаростойких композиционных материалов // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 2. Ч. 1 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/02/46518>.
5. В'язучі матеріали, бетони і розчини у сучасному будівництві: Навчальний посібник / Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, В. Адамчик [та ін.]. – Рівне: НУВГП, 2012. – 268 с.
6. Дудолодова Т.Г. Жаростойкие бетоны на основе глиноземистого цемента / Т.Г. Дудолодова, Т.А. Лютикова // Новые огнеупоры. – 2006. – №9. – С. 27–30.
7. Хорошавин Л.Б. Расширение областей применения глиноземистого цемента Пашинского металлургического-цементного завода / Л.Б. Хорошавин, А.Е. Константинов // Новые огнеупоры. – 2006. – №7. – С. 39–41.
8. Конопляник А.Ю. Подбор составов легких жаростойких бетонов для конструкций и тепловых устройств индивидуальных жилых домов / А.Ю. Конопляник, Р.И. Романовский // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2013. – №8. – С. 52–59.
9. Мантуров З.А. Карборунд-шамот-силикат-натриевое композиционное вяжущее как основа для получения безобжиговых жаростойких теплоизоляционных материалов / З.А. Мантуров // Вестник Дагестанского

- государственного технического университета. Технические науки. – 2011. – №4(23). – С. 117–126.
10. Горлов Ю.П. Жаростойкие бетоны на основе композиций из природных и техногенных стекол / Ю.П. Горлов. – М.: Стройиздат – 1986. – 144 с.
  11. Химия: специальные разделы для направления «Строительство» / Г.И. Бердов, В.Н. Зырянова, Э.А. Кучерова, Н.А. Машкин, В.С. Баев. – Новосибирск: Гос. Архитектур.-строит. Ун-т (Сибстрин). – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2011. – 187 с.
  12. Леонович С.Н. Формирование цементного камня из глиноземистого цемента в присутствии цитрата натрия / С.Н. Леонович, Д.В. Свиридов, Г.Л. Щукин, А.Л. Беланович, В.П. Савенко, С. А. Карпушенков, Л.В. Ким // ВЕСТНИК ИНЖЕНЕРНОЙ ШКОЛЫ ДВФУ. – 2016. № 4(29). – С. 117–123.
  13. С. Н. Леонович, Д. В. Свиридов, Г. Л. Щукин<sup>2</sup>, А. Л. Беланович, В. П. Савенко, С. А. Карпушенков Влияние цитрата натрия на процесс формирования цементного камня в глиноземистом вяжущем // Наука техника. –2016. – Т.15. – № 4. – С. 281–286.
  14. Шаповалова, Е.В. Основы химии неорганических вяжущих материалов: Учеб. пособие / Е.В. Шаповалова. – Омск: Издательство СибАДИ, 2008. – 76 с.
  15. Кривобородов, Ю. Р. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента / Ю. Р. Кривобородов, А. А. Бойко // Техника и технология силикатов. 2011. № 4. С. 14–16.
  16. Турубанова, Е.И. Химия в строительстве: Учеб. пособие / Е.И. Турубанова. – Сыктывкар: Сыктывкарский лесной институт, 2016. – 48 с.
  17. Огнеупорные цементы на основе композиций многокомпонентных цирконийсодержащих систем: монография / Г.Н. Шабанова, Я.Н. Питак, В.В. Тараненкова, Е.М. Проскурня, В.К. Мокрицкая, А.Н. Корогодская. – Х.: Издатель Рожко С. Г., 2016. – 247 с.



18. Мантуров З.А. Физико-химические и дилатометрические исследования безобжигового карборунд-шамот-силикат-натриевого композиционного вяжущего / З.А. Мантуров // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2013. – №1 (28). – С. 84–90.
19. Тарасова А.П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе / А.П. Тарасова. – М: Стройиздат, 1982. – 133 с.
20. Фиговский О.Л. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых наноконпозиционных материалов / О.Л. Фиговский, П.Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. – 2014. – Т. 29, №2. – С. 55–83.
21. Кащеев И.Д. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок: Справочное издание: в 2 кн. Кн. 1 Производство огнеупоров / И.Д. Кащеев, В.Г. Алфеева, М.Г. Ладыгичев, М.З. Нагинский, В.А. Перепелицын, Л.А. Речнева, О.Ф. Шатилов. – М.: Интернет Инжиниринг, 2000. – 663 с.
22. Борсук, П.А. Жидкие самотвердеющие смеси / П.А. Борсук, А.М. Лясс. – М.: Машиностроение, 1979. – 255 с.
23. Горелов С.В. Резисторы в схемах электротеплоснабжения: водный транспорт / С.В. Горелов, В.В. Горелов, А.Л. Ивановский. – М.: «Директ-Медиа», 2016. – 423 с.
24. Малявский Н.И. О возможности замены фторосиликатных отвердителей жидкого стекла на кальций-силикатные в технологии получения щелочносиликатных утеплителей / Н.И. Малявский, О.И. Журавлева // Вестник Евразийской науки, 2018 №5, <https://esj.today/PDF/04SAVN518.pdf>
25. Усова, Н.Г. Комозиционные строительные материалы на основе синтезированных гидросиликатов кальция и шламов водоочистки: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.11, 05.23.05 / Усова Надежда Терентьевна; ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – Томск, 2012. – 21 с.

<http://earchive.tpu.ru/handle/11683/6749>

26. Лукашевич О.Д. Получение водостойких, прочных силикатных материалов на основе природного и техногенного сырья / О.Д. Лукашевич, В.А. Лотов, Н.Т. Усова, В.Н. Лукашевич // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета (ТГАСУ), 2017. – №6. – С. 151–160.
27. Конопляник А.Ю. Влияние вида отвердителя на сроки схватывания жидкостекольных смесей / А.Ю. Конопляник, И.М. Ильев, В.В. Чернавских // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – №3 (204). – С. 44–49.
28. А.с. 1539182 СССР, МКИ5 С04В 28/06, 7/00. Вяжущее / А.Ф. Польша, В.М. Прядко, Е.Д. Ларионов, Г.Е. Соколов, Г.М. Ременников, В.Н. Терещенко, В.В. Вагин, В.Т. Зубанов, И.И. Люборец, Ю.В. Щербак, В.А. Неведомский (СССР). - № 4313441/23-33; заявл. 03.08.87; опубл. 30.01.90, Бюл. № 4.
29. Конопляник А.Ю. Опыт и перспективы применения жаростойкого бетона для изготовления футеровки прибыльных надставок сталеплавильного производства / А.Ю. Конопляник // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2012. – №6. – С. 36–41.
30. Цемент огнеупорный глиноземистый SECAR 38R [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://wostok.com.ua/tov/teplo-z/ogne-tsem/secar-38>
31. ГОСТ 13078–81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия – Введ. 1982–01–01. – М. : Стандартинформ, 2005. – 15 с.
32. ТУ 2621-010-69886968-2013 Натрий гексафторосиликат технический (натрий гексафтористый технический). Технические условия – Введ. 2013–10–01.
33. Огнеупорные цементы на основе композиций многокомпонентных цирконийсодержащих систем: монография / Г.Н. Шабанова, Я.Н. Питак, В.В. Тараненкова, Е.М. Проскурня, В.К. Мокрицкая, А.Н. Корогодская. – Х.: Издатель Рожко С. Г., 2016. – 247 с.

34. Горшков В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: Учеб. пособие / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с
35. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Выпуск 4. Тройные окисные системы / В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука, 1974. – 514 с.
36. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
37. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия: пер. с англ. / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
38. Шутенко Л.Н. Физико-химические свойства и фазовый состав кислото- и теплостойких жидкостекольных композиций / Л.Н. Шутенко, М.С. Золотов, О.Ю. Супрун, С.В. Волювач // Научно-технический сборник. Коммунальное хозяйство городов. – 2010. – №95. – С. 451–460.
39. Логанина В.И. Оценка структуры полисиликатного связующего с добавкой глицерина / В.И. Логанина, Е.Б. Мажитов, И.А. Аверин, А.А. Карманов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2019. – №2. – С. 14–20.
40. Кульнина Ю.Н. Использование ИК-спектроскопии для изучения структуры низкомолекулярных цеолитов / Ю.Н. Кульнина, Прокофьев В.Ю., Н.Е. Гордина, Щ.Е. Хмылова [и др.] // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. – 2017. – Т. 60. – Вып. 5. – С. 44–50.
41. Логанина В.И. Состав полисиликатного связующего для силикатных красок / В.И. Логанина, И.А. Аверин, Е.Б. Мажитов, А.А. Карманов // Академический вестник УРАЛНИИПРОЕКТ РААСН. – 2017. – №4. – С. 69–72.
42. Плюскина, И.И. Инфракрасные спектры минералов / И.И. Плюскина. – М.: Издательство московского университета, 1976. – 175 с.
43. Буков Н.Н. Физические методы исследования: колебательная спектроскопия / Н.Н. Буков, Ф.А. Колоколов, Т.В. Костырина,

- С.Л. Кузнецова. – Краснодар: 2008. – 47 с.
44. Методичні вказівки до виконання лабораторного практикуму з дисципліни «Технологія неформованих вогнетривких матеріалів» для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія (магістерський рівень) / Укладачі: В.В. Пісчанська, Н.В. Платонова, І.А. Танцюра; Національна металургійна академія України. – Дніпро: НМетАУ, 2020. – 13 с.
  45. Танцюра, І.А. Дослідження композиції «глиноземистий цемент – рідке скло» в умовах твердіння / І.А.Танцюра, А.Ю. Шинкарьов, В.В. Пісчанська // Потенціал сучасної науки: матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції, м. Київ, 23-24 січня 2021 року. – К: МЦНід, 2021. – С.
  46. Чумаченко Н.Г. Обоснование причин, влияющих на прочность цементного камня на основе глиноземистых цементов при термообработке / Н.Г.Чумаченко, В.В.Тюрников, Д.В.Кириллов // Изв. ВУЗов. Строительство. – 2004. – С. 38–42.
  47. Кривобородов Ю. Р. Структурные изменения в огне упорных бетонах на основе алюминатов кальция / Ю. Р. Кривобородов, С.В. Самченко, Т. В. Кузнецова // Новые огнеупоры, 2018. – №3, С. 45–49.
  48. Електропровідний композиційний матеріал на основі силіцій карбїду / В.В. Пісчанська, М.В. Губинський, А.Ю. Усенко, А.В. Сибір, К.М. Сухий, С.С. Федоров // Питання хімії та хімічної технології. – 2020. – №6. – С. 151–157.