

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України  
Київський національний університет будівництва і архітектури

ВОЗНЮК ГРИГОРІЙ ВІКТОРОВИЧ



УДК 666.968; 66.018.4

КЛЕЙОВІ СУМІШІ З ПІДВИЩЕНИМИ ТЕРМОМЕХАНІЧНИМИ  
ВЛАСТИВОСТЯМИ НА ОСНОВІ ЛУЖНОГО АЛЮМОСИЛКАТНОГО  
ЗВ'ЯЗУЮЧОГО

05.23.05 – Будівельні матеріали та вироби

Автореферат дисертації  
на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі будівельних матеріалів і в науково-дослідному інституті в'язучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури.

Науковий керівник доктор технічних наук, професор  
Кривенко Павло Васильович,  
Київський національний університет будівництва і  
архітектури, науково-дослідний інститут в'язучих речовин і  
матеріалів ім. В. Д. Глуховського, директор

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
Єфремов Олександр Миколайович,  
Донбаська національна академія будівництва і архітектури,  
м. Макіївка,  
професор кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів і  
автомобільних доріг

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник  
Червяков Юрій Миколайович,  
ДП “Український науково-дослідний та проектно-  
конструкторський інститут будівельних матеріалів та виробів”,  
м. Київ,  
заступник директора з наукової роботи

Захист відбудеться 16 травня 2012 р. о 13<sup>00</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.056.05 “Основи та фундаменти. Будівельні матеріали та вироби. Екологічна безпека” Київського національного університету будівництва і архітектури, 03680, м. Київ, Повітрофлотський проспект, 31, ауд. 466.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського національного університету будівництва і архітектури, 03680, м. Київ, Повітрофлотський проспект, 31.

Автореферат розісланий “\_\_\_” квітня 2012 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради



М.В. Суханевич

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Аналіз сучасного розвитку використання конструкційних термостійких клейових композицій в різних галузях будівельного і спеціальних виробництв показує необхідність заміни органічних полімерних композицій на екологічно чисті мінеральні системи при збереженні високих експлуатаційних показників. При цьому останні повинні витримувати довгострокову роботу в області високих температур (більше 600°C).

Сучасні органічні клеї з короткостроковою температурою використання в межах 540-1000°C (полібензімідазольні полімери, карборани та ін.) характеризуються високою енергоємністю виробництва і здатністю виділяти у навколишнє середовище токсичні сполуки в процесі експлуатації.

Клеї на мінеральній основі для конструкційних термостабільних з'єднань або термостійких композиційних матеріалів мають такі недоліки: невисока адгезія та еластичність, а в деяких випадках (фосфатні цементи) - здатність виділяти токсичні сполуки.

Таким чином, розробка клейових матеріалів з підвищеними термомеханічними властивостями, які б поєднували в собі одночасно високу технологічність, адгезійну міцність, еластичність (органічні сполуки), термостійкість, довговічність, екологічність (мінеральні сполуки), а також високий попит на такі матеріали в будівництві та сфері робіт по влаштуванню теплозахисту конструкцій різного призначення, в т. ч. високотемпературного обладнання, показує її актуальність і необхідність залучення нових сучасних матеріалів і технічних рішень.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась у відповідності з держбюджетною темою Міністерства освіти і науки України 5ДБ-2002 "Розробка складів і технологій виробництва лужних алюмосилікатних клейових композицій та видача науково-технічної документації" (2002-2004 рр., № державної реєстрації 0102U000931). В зазначеній роботі автор був виконавцем.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розробка термостійких клейових сумішей із заданими властивостями на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого у системі  $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ .

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- дослідити вплив хімічного складу зв'язуючого в системі  $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  на технологічні і адгезійні властивості, фізико-механічні характеристики при твердненні та термомеханічні характеристики при дії високих температур;
- розробити і оптимізувати склади зв'язуючого та визначити методи їх модифікації в напрямку формування структури та властивостей, притаманних термостійким клейовим композиціям;
- вивчити вплив типу та вмісту наповнювачів на технологічні, фізико-механічні і термомеханічні властивості клейових сумішей при твердненні в залежності від характеру експлуатації клейових з'єднань;
- вивчити вплив структурних особливостей склеюваних матеріалів на властивості клейових з'єднань, у тому числі, при дії високих температур (до 900°C);

- реалізувати результати досліджень у виробництво та визначити їх техніко-економічну ефективність.

*Об'єктом досліджень* є направлене регулювання процесів структуроутворення лужних алюмосилікатних зв'язуючих у системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  з метою отримання матеріалів з властивостями, які необхідні для термостійких клейових сумішей.

*Предметом досліджень* є клейові суміші на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .

*Методи досліджень.* Експерименти виконано з використанням сучасних методів: рентгенофазового (РФ), диференціального термічного (ДТА) аналізів, інфрачервоної спектроскопії (ІЧС) та електронної мікроскопії. Визначення фізико-механічних та спеціальних властивостей штучного каменю (міцності при стиску, модуля пружності, адгезійної міцності, усадки після тверднення та випалювання, коефіцієнту лінійного теплового розширення (КЛТР)) здійснювали за стандартними методиками. Розрахунки та оптимізацію складів зв'язуючих проводили з застосуванням експериментально-статистичних методів планування експерименту з використанням програмного забезпечення "Statistica".

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- теоретично обґрунтовано і експериментально доведено можливість отримання зв'язуючих у системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  з властивостями, необхідними для термостійких клейових сумішей, за рахунок управління співвідношенням оксидів у складі зв'язуючого в напрямку синтезу анальциму і цеоліту ZK-14 з різним ступенем упорядкованості структури, здатних до плавної дегідратації та подальшої перекристалізації у безводні сполуки типу нефеліну і лейциту, які визначають термостабільність штучного каменю в умовах дії високих температур (до  $900^\circ\text{C}$ );
- встановлено позитивну роль оксиду калію в складі лужного алюмосилікатного зв'язуючого, яка полягає у підвищенні реакційної спроможності складових за рахунок посилення трансляційного руху найближчих молекул води в присутності іонів калію і прискоренні формування цеолітоподібних сполук: анальциму та калієвого цеоліту ZK-14, що сприяє утворенню більш щільної структури штучного каменю і підвищенню його фізико-механічних та термомеханічних властивостей;
- визначено оптимальну область складів зв'язуючих, що характеризується співвідношенням оксидів  $(0,25(0,5)\text{K}_2\text{O}+0,75(0,5)\text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$  і  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=11,8-12$ , яка забезпечує синтез гелевидної та кристалічної фаз складу анальциму та калієвого цеоліту ZK-14, що обумовлює високі фізико-механічні показники штучного каменю: міцність при стиску 38-63 МПа, адгезійна міцність 1,65-1,78 МПа, модуль пружності 18-20 ГПа, залишкова міцність 56-60 %, усадка 15-17 % після випалювання при температурі  $900^\circ\text{C}$  та КЛТР  $(10,5\dots 14,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$  в області температур 20- $900^\circ\text{C}$ ;
- доведено, що модифікація складу зв'язуючого доменним гранульованим шлаком приводить до утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію CSH(V), що сприяє підвищенню міцності при стиску штучного каменю на 20%, адгезійної міцності до бетону на 5%, залишкової міцності після випалювання при

температурі 900°C на 23%, а також зниженню термічної усадки на 5% та призупиняє утворення сесквікарбонату натрію за рахунок зв'язування оксиду натрію у складі пектоліту.

#### **Практичне значення одержаних результатів:**

- розроблено і оптимізовано склади клейових сумішей на основі зв'язуючого з використанням як наповнювача кварцового піску і шамотної крихти, які характеризуються наступними показниками: в'язкість за віскозиметром Суттарда 150-180 мм; життєздатність 45-90 хв.; час фіксації поверхонь, що склеюються, 1-2 год.; міцність при стиску 52-68 МПа; адгезійна міцність 0,92-1,6 МПа, залишкова міцність 87%, усадка 1,72 % після випалювання при температурі 900°C, термостійкість 30 теплоступнів ("800°C-вода");
- визначено, що розроблені склади клейових сумішей мають значення КЛТР  $(8,43-8,65) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , яке знаходиться в межах КЛТР більшості будівельних матеріалів, що дозволяє забезпечувати високі експлуатаційні характеристики клейових з'єднань;
- запропоновано склади клейових сумішей для клейових з'єднань у системах: "бетон-теплоізоляційна плита-склотканина", "волокнистий плитний матеріал-метал (сталь, алюміній)", "кераміка-кераміка", "граніт (мармур)-бетон", "граніт (мармур)-кераміка", "граніт-граніт", "мармур-мармур" та для кладки, ремонту, облицювання печей і камінів з керамічної та вогнетривкої цегли і доведено, що розроблені клейові суміші забезпечують формування клейових з'єднань з високими показниками адгезійної міцності, термостійкості та довговічності;
- розроблено технологічну документацію на виробництво і використання клейових сумішей для вогнезахисту елементів металевих конструкцій, що дозволило впровадити розроблені матеріали при виробництві вогнезахисних елементів конструкцій для 2000 ліфтів і ліфтових порталів та отримати фактичний економічний ефект 161960 грн. за рахунок зниження собівартості матеріалів.

**Особистий внесок здобувача** полягає у виконанні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та впровадженні розроблених матеріалів у виробництво, що відображено у наукових працях:

- досліджено вплив компонентного складу геоцементу і добавок-модифікаторів на процеси структуроутворення штучного каменю при твердненні [1, 18];
- вивчено процеси структуроутворення лужних алюмосилікатних зв'язуючих і показано ефективність їх використання для клейових з'єднань у системах "штучний камінь-штучний камінь" [13];
- визначено вплив різних добавок-модифікаторів у складі лужного алюмосилікатного зв'язуючого на технологічні і фізико-механічні властивості клейових сумішей [2, 6, 15, 17];
- вивчено вплив типу наповнювача у складі клейової суміші на фізико-механічні властивості та довговічність клейових з'єднань різного призначення [23-25];
- досліджено можливість отримання на основі геоцементів термостійких і теплоізоляційних композитів з температурою застосування до 1000°C [14, 20];
- наведено результати розробки складів неорганічних клеїв для склеювання теплоізоляційних плитних матеріалів та досліджена їхня довговічність [10, 19];
- досліджено довговічність клейових з'єднань у системі "бетон - теплоізоляційна плита-склотканина" при влаштуванні теплоізоляції внутрішньої поверхні промислових димових труб з температурою експлуатації до 200°C [7];

- розроблено склади лужних алюмосилікатних зв'язуючих для влаштування теплоізоляційної конструкції газового котла НІИСТУ-5 [3];
- розроблено склади клейових систем для влаштування вогнезахисних конструкцій з металу [5];
- проведено впровадження клейових сумішей при виробництві вогнезахисних конструкцій дверей ліфтів і ліфтових порталів в умовах ЗАТ "ОТІС" [4];
- наведено практичний досвід застосування клейових сумішей на основі геоцементів у різних галузях використання [8, 9, 11, 12, 16, 21, 22, 25-27].

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи висвітлені на 65, 66, 70 науково-практичних конференціях Київського національного університету будівництва і архітектури (1996-2009 рр.); міжнародних конференціях: "Repair, Rehabilitation and Maintenance of Concrete Structures, and innovations in Design and Construction", (Сеул, Корея, 2000 р.), "Beiträge zur Baustoff-Forschung 2001" (Веймар, Німеччина, 2001 р.), "Композиційні матеріали" (Київ, НТУУ «КПІ» 2004 р.), міжнародному симпозиумі "Non-Traditional Cement & Concrete" (Брно, Чеська республіка, 2005 р.), "Alkaline activated materials" (Прага, Чеська республіка, 2007 р.), "Internationale Baustofftagung" (Веймар, Німеччина, 2009 р.), на 42, 45 і 46-му міжнародному семінарі "Моделирование и оптимизация в материаловедении" (Одеса, ОДАБА, 2003, 2006, 2007 рр.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 27 друкованих робіт, у тому числі 16 – у наукових фахових виданнях; 11 – у матеріалах доповідей вітчизняних і міжнародних конференцій та семінарів.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 147 сторінках друкованого тексту основної частини, яка складається зі вступу, п'яти розділів та висновків. Повний обсяг дисертації становить 175 сторінок і включає 53 рисунки на 47 сторінках, 18 таблиць на 18 сторінках, список використаних джерел із 173 найменувань на 17 сторінках та 5 додатків на 11 сторінках.

## ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету досліджень, наукову новизну, практичне значення та основні задачі, що розв'язані в роботі.

**У першому розділі** наведено огляд стану наукових розробок за темою та визначено теоретичні передумови напрямку досліджень.

Однією з найважливіших задач у будівництві є зниження матеріальних, енергетичних і трудових затрат, що може бути досягнуто за рахунок розробки та впровадження нових клейових матеріалів. Особливий інтерес викликає питання використання неорганічних клейових речовин як будівельного, так і спеціального призначення.

Враховуючи сучасні вимоги до клеїв і клейових сумішей, а саме, необхідність зниження енергоємності при їх виробництві, забезпечення високої технологічності при використанні, високої адгезійної міцності до багатьох типів матеріалів, здатності тверднути не тільки в природних умовах, а й при термічній обробці, поєднання високої міцності та термостійкості при температурах до 900°C, а також вирішення екологічних проблем при виробництві й експлуатації, дозволяє віддати

перевагу лужним зв'язуючим, зокрема, геоцементам, наукові основи синтезу яких розроблені та продовжують розвиватися науковою школою В. Д. Глуховського.

Дослідженнями Ж.В. Скурчинської, Г.В. Румини, Р.С. Жукової, П.В. Кривенка, Г.С. Ростовської, О.М. Петропавловського, М.В. Суханевич, М.А. Мохорта, Г.Ю. Ковальчука, В.М. Кривен, Дж. Давидовича та ін. була показана можливість отримання лужних цементів на основі глин і лугів, що характеризуються високими показниками міцності, водостійкості, термостійкості та довговічності за рахунок формування в їх складі гідроалюмосилікатів типу цеолітів, які за складом аналогічні природним мінералам.

Проте, в наведених дослідженнях не в повній мірі розкриваються потенціальні можливості лужних цементів. Завданням цих робіт було доказати принципову можливість синтезу в системі  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  зв'язуючих загальнобудівельного призначення, а також отримання жаростійких, кислотостійких, зносостійких матеріалів, в яких конкретні властивості досягались за рахунок зміни співвідношення оксидів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Дослідження, пов'язані з можливістю використання таких зв'язуючих у клейових системах, до яких висуваються вимоги високої адгезійної міцності, термостійкості, деформативності та довговічності, не були проведені. Тому розробка ефективних термостійких клейових сумішей є актуальною і дозволить значно поліпшити наукові засади направленої формування структури та властивостей лужних алюмосилікатних зв'язуючих і розширити галузі їхнього використання.

Узагальнення даних в області направленої формування структури і властивостей лужних алюмосилікатних зв'язуючих у системі  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  дозволили висунути гіпотезу про можливість розробки на їх основі клейових сумішей з підвищеними термомеханічними властивостями за рахунок зміни співвідношення оксидів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  у напрямку оптимізації процесів структуроутворення, що забезпечують задані властивості кінцевого продукту, а саме: поєднання властивостей полімерів (висока адгезія, низький модуль пружності) і неорганічних матеріалів (висока міцність, термостійкість і довговічність).

**У другому розділі** наведено характеристики використаних сировинних матеріалів та методів досліджень.

Для отримання лужних алюмосилікатних зв'язуючих як сировинні матеріали використовували: скло натрієве рідинне (ГОСТ 13078-81) ( $M_c=2,8$ ,  $\rho=1400 \text{ кг/м}^3$ ), натрію гідроокис (ГОСТ 4328-77), калію гідроокис (ГОСТ 24363-80), метакаолін (ТУ У В.2.7-16403272-005), мікрокремнезем ( $S=80 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – побічний продукт виробництва феросиліцію Запорізького виробничого алюмінієвого комбінату.

Як добавку для модифікації структури і підвищення фізико-механічних характеристик штучного каменю при твердненні зв'язуючих у повітряно-сухих умовах ( $t=20^\circ\text{C}$ ,  $\phi=60 \%$ ) використовували мелений доменний гранульований шлак (ГОСТ 3476-74) ММК ім. Ілліча ( $S=40 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Як наповнювачі для клейових сумішей використовували кварцовий пісок (ДСТУ Б В.2.7-32-95), шамотну крихту (ГОСТ 23037-99) фракцій 0,14 мм і 0,315 мм, слюду марки "Mika 40" ("Kemira").

Оптимізацію складів лужного алюмосилікатного зв'язуючого та клейових сумішей на його основі виконували з використанням програми "Statistica".

Для визначення адгезійної міцності клейових сумішей до різних матеріалів застосовували: бетонні плитки розміром 30x40x80 мм і 100x100x15 мм на основі цементно-піщаного розчину міцністю при стиску 48-52 МПа, гранітні плитки розміром 25x40x80 мм, плитки білого мармуру розміром 30x40x80 мм, керамічні плитки розміром 10x40x80 мм, плиту жорстку теплоізоляційну негідрофобізовану ПЖТЗ-1-14 (ТУ 88 У 023.011-93), склотканину Е3125П90Т, сталь 3 (ГОСТ 16523-89), алюмінієву фольгу ДПРХМ 0.05\*1000 НДА5 (ГОСТ 618-73).

Визначення фізико-хімічних процесів гідратації і дегідратації лужних алюмосилікатних зв'язуючих і вивчення фазового складу новоутворень проводили за допомогою РФА, ДТА, ІЧС та електронної мікроскопії.

Фізико-механічні властивості матеріалів досліджували згідно діючих нормативних документів: адгезійну міцність клейових з'єднань визначали за ГОСТ 14760-69, міцність при стиску за ДСТУ Б В.2.7-239:2010, середню густину за ДСТУ Б В.2.7-170:2008, КЛТР за ГОСТ 15173-70, деформацію усадки клейових сумішей визначали на зразках-призмах 40x40x160 мм за ГОСТ 24544-81, морозостійкість сумішей у клейових з'єднаннях "штучний (природний) камінь - природний (штучний) камінь" визначали за ДСТУ Б В.2.7-48-96, у клейових з'єднаннях "теплоізоляційна плита - бетон" визначали за наступною методикою: зразки піддавали заморожуванню при температурі -18°C протягом 2-х годин та відтаюванню при температурі 20°C і відносній вологості 90% протягом 22 годин. Термостійкість клейових сумішей досліджували за ГОСТ 20910-82. Залишкову адгезійну міцність визначали на зразках клейових з'єднань після випалювання при температурі 900°C, теплостійкість визначали за кількістю теплосмін при нагріві до 200°C і охолодженні у вологих умовах ( $\phi=90-95\%$ ) при температурі 20°C.

**У третьому розділі** наведено результати досліджень залежності властивостей штучного каменю від складу зв'язуючого у системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  і процесів їх структуроутворення, що забезпечують високі експлуатаційні показники термостійких клейових сумішей.

Взаємозв'язок складів і властивостей зв'язуючих визначали з використанням методів математичного планування експерименту. Як фактори варіювання використовували співвідношення оксидів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  від 3 до 5 та співвідношення лужних оксидів  $(m\text{Na}_2\text{O}+n\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ , де  $m=0,5\dots 1$  і  $n=0\dots 0,5$ , відповідно. Обмеження співвідношень оксидів наведеними значеннями обумовлені зниженням адгезійних і міцнісних характеристик зв'язуючих, що було визначено попередніми дослідженнями.

За результатами випробувань (табл. 1) отримані рівняння регресії та побудовані ізопараметричні діаграми залежності властивостей від хімічного складу зв'язуючих, з яких визначена оптимальна область співвідношення оксидів, що характеризується високими експлуатаційними властивостями (міцність при стиску, адгезійна міцність, залишкова міцність, модуль пружності) та низькою усадкою після випалювання.

Визначено, що при співвідношенні оксидів у складі зв'язуючих  $[(0,5-0,75)\text{Na}_2\text{O}+(0,25-0,5)\text{K}_2\text{O}]\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(3-4)\text{SiO}_2\cdot(9,9-12)\text{H}_2\text{O}$  забезпечується формування підвищених фізико-механічних властивостей штучного каменю як при твердненні в повітряно-сухих умовах, так і при температурі 80°C. Крім того відмічено, що



розроблені зв'язуючі характеризуються міцністю при стиску 38-63 МПа, залишковою міцністю 49-60 % та усадкою 15-20 % після випалювання при температурі 900°C, а також високими показниками адгезійної міцності (1,65-1,78 МПа) та зниженими показниками модуля пружності (18-27 ГПа), що характеризує підвищену здатність штучного каменю до деформації під дією навантаження і є однією зі значущих характеристик клейових композицій при з'єднанні різних матеріалів.

Таблиця 1

**Вплив хімічного складу зв'язуючого та умов тверднення на фізико-механічні властивості штучного каменю**

№ п.п.	Співвідношення оксидів		Умови тверднення								Модуль пружності, Е, ГПа	Середня густина, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
			28 діб у повітряно-сухих умовах (20°C)				при температурі 80°C (12 годин)					
			$\frac{Na_2O^*}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	Рст, МПа	Радг, МПа	Рзал, 900°C, %	усадка, 900°C, %	Рст, МПа	Радг, МПа		
1	0,5	3	52,5	1,68	46	27,8	62,1	1,72	54	20,5	27	1,74
2	0,75	3	50,6	1,53	44	28,9	58,7	1,55	49	22,4	21	1,73
3	1	3	45,5	1,24	41	30,1	49,4	1,25	45	25,1	18	1,72
4	0,5	4	42,2	1,72	52	19,3	63,2	1,78	60	15,6	20	1,68
5	0,75	4	38,5	1,65	49	20,2	59,4	1,68	56	16,5	18	1,66
6	1	4	34,1	1,39	44	22,0	45,3	1,42	51	18,3	16	1,63
7	0,5	5	22,5	1,23	57	17,4	28,2	1,25	62	15,1	18	1,54
8	0,75	5	21,8	1,12	53	18,2	26,7	1,15	56	16,9	15	1,56
9	1	5	20,5	0,96	48	19,2	23,4	1,01	53	17,5	14	1,54

Примітка: решта оксиду лужного металу представлена  $K_2O$

Відмічено, що зі збільшенням вмісту оксиду калію у складі зв'язуючого підвищується міцність штучного каменю, а з підвищенням вмісту оксиду натрію - знижується модуль пружності, що обумовлено особливістю процесів структуроутворення таких композицій.

Визначено, що структуроутворення зв'язуючих оптимальних складів супроводжується синтезом натрієвих (анальциму) і калієвих (цеоліту ZK-14) гідроалюмосилікатних сполук з різною активністю та ступенем впорядкування їх структур при твердненні як в повітряно-сухих умовах, так і при термічній обробці за температури 80°C (рис. 1 і 2).

Також встановлено, що незалежно від умов тверднення склади зв'язуючих, збагачених оксидом калію, характеризуються підвищеною активністю структуроутворення, яка полягає в зростанні реакційної спроможності складових за рахунок посилення трансляційного руху найближчих молекул води в присутності іонів калію та прискоренні формування цеолітоподібних сполук, що підтверджується відсутністю на рентгенограмах піків вихідних складових, віднесених до структурних сполук метакаоліну (рис. 1 а), а також наявністю більш чітких валентних коливань

на ІЧ-спектрограмах (рис. 2 а), які характеризують формування ядер початкових структур лужних гідроалюмосилікатів.

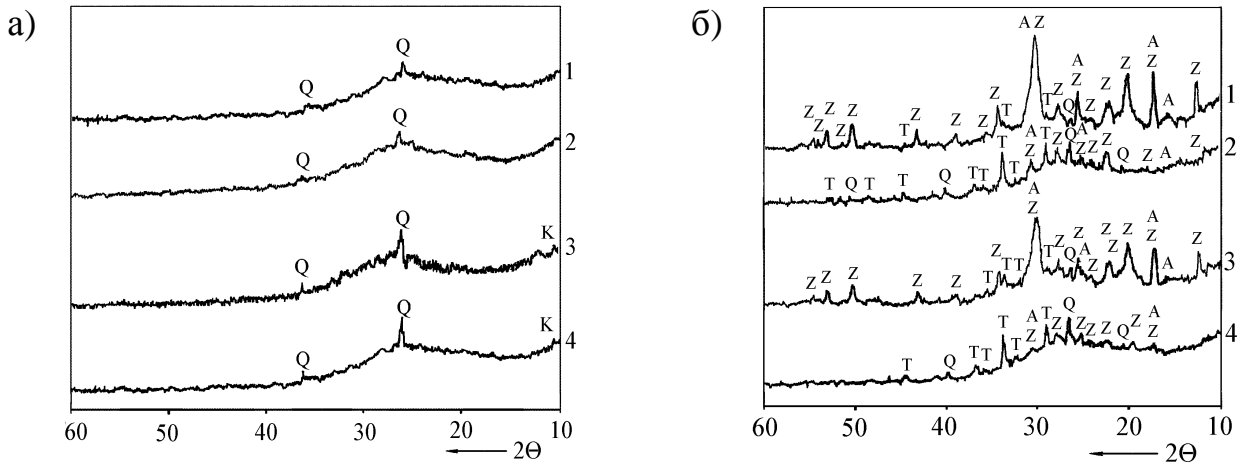


Рис. 1. Рентгенограми зв'язуючих оптимальних складів після 28 діб твердіння у повітряно-сухих умовах (а) та після термообробки при 80°C (б):

1 -  $(0,5\text{Na}_2\text{O}+0,5\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 9,9\text{H}_2\text{O}$ ;

2 -  $(0,5\text{Na}_2\text{O}+0,5\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 11,8\text{H}_2\text{O}$ ;

3 -  $(0,75\text{Na}_2\text{O}+0,25\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 10,2\text{H}_2\text{O}$ ;

4 -  $(0,75\text{Na}_2\text{O}+0,25\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Умовні позначення: А-анальцим, К-каолініт, Q-кварц, Т-трона, Z-цеоліт типу ZK-14

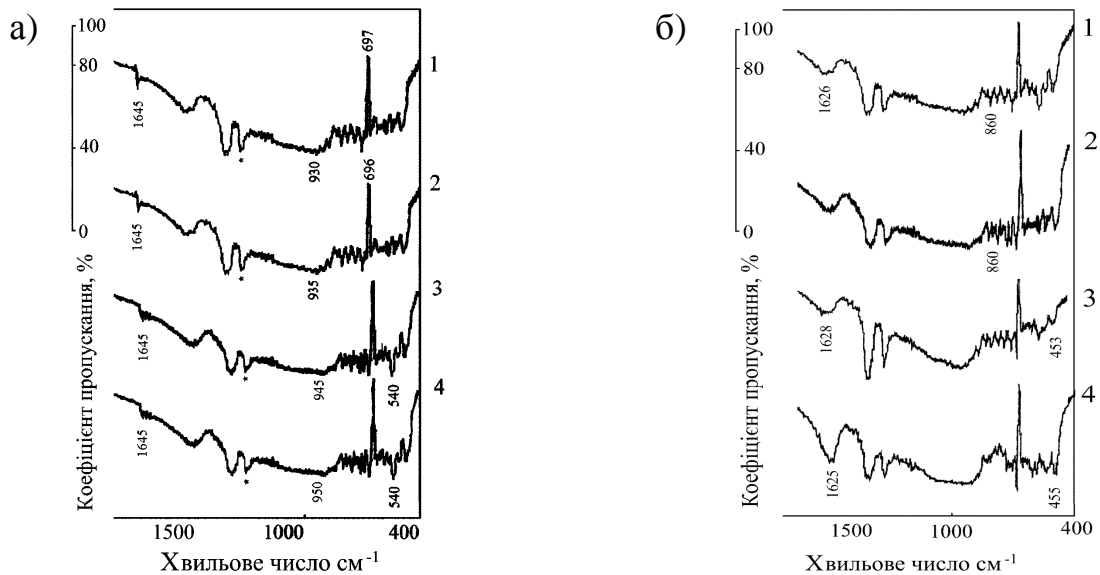


Рис. 2. ІЧ-спектрограми зв'язуючих після твердіння у повітряно-сухих умовах (а) та після термообробки при 80°C (б):

1 -  $(0,5\text{Na}_2\text{O}+0,5\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 9,9\text{H}_2\text{O}$ ;

2 -  $(0,5\text{Na}_2\text{O}+0,5\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 11,8\text{H}_2\text{O}$ ;

3 -  $(0,75\text{Na}_2\text{O}+0,25\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 10,2\text{H}_2\text{O}$ ;

4 -  $(0,75\text{Na}_2\text{O}+0,25\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Процеси упорядкування синтезованих структурних з'єднань прискорюються при термічній обробці, що дозволило визначити склади новоутворень

досліджуваних композицій в умовах тверднення при температурі 80°C, які представлені анальцимом, калієвим анальцимом типу ZK-14 та сесквікарбонатом натрію (рис. 2 б).

Визначено, що особливість структуроутворення зв'язуючих в оптимальній області їх складу полягає в прискореному формуванні та кристалізації калієвих структур складу цеоліту ZK-14 і уповільнені синтезу анальциму з низьким ступенем упорядкування структури, що призводить до утворення гелевидної та кристалічної фаз, які забезпечують високі фізико-механічні показники штучного каменю.

Після випалювання при температурі 900°C відмічено плавний перехід вищезазначених новоутворень у безводні мінерали типу нефеліну та лейцит (рис. 3).

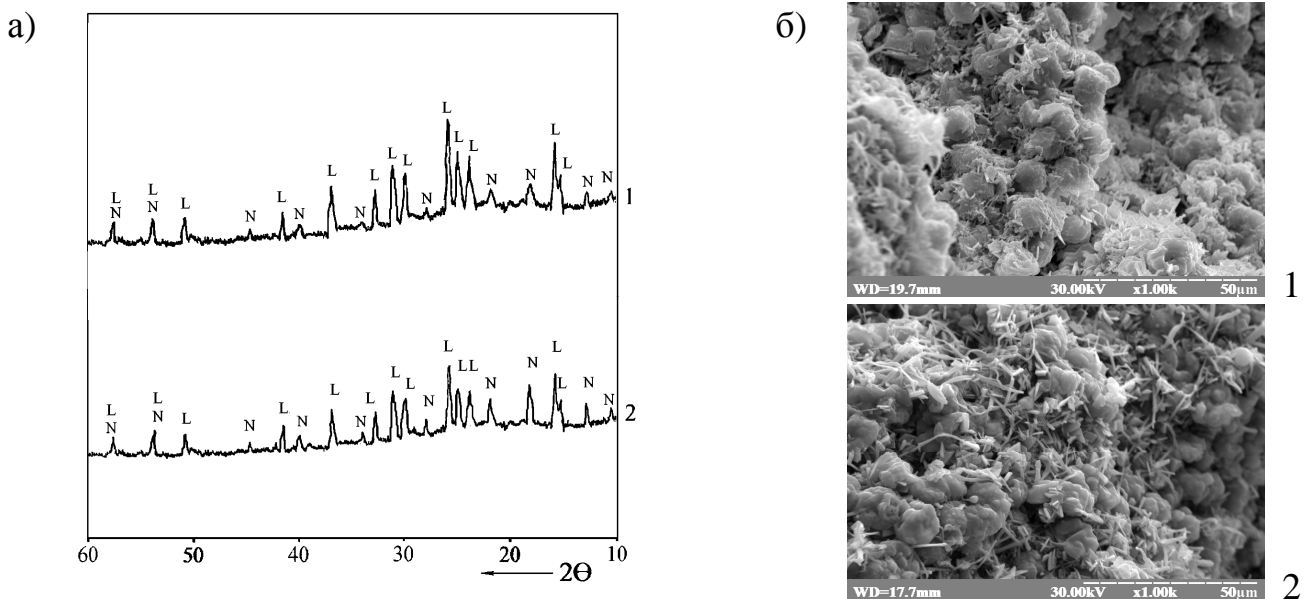


Рис. 3. Рентгенограми (а) і мікрофотографії (б) оптимальних складів зв'язуючих після випалювання при температурі 900°C (збільшення в 1000 разів):

1 –  $(0,5\text{Na}_2\text{O}+0,5\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 11,8\text{H}_2\text{O}$ ;

2 –  $(0,75\text{Na}_2\text{O}+0,25\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Умовні позначення: L - лейцит, N –нефелін

На підставі визначення залишкової міцності та усадки зв'язуючого після випалювання при температурі 900°C можна відзначити, що оптимальна область їх складу забезпечується співвідношенням оксидів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$ ,  $[(0,25-0,5)\text{K}_2\text{O}+(0,5-0,75)]\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=11,8-12,0$  і характеризується оптимальним співвідношенням структуроутворюючих гідроалюмосилікатних фаз, здатних до плавної перекристалізації в безводні сполуки типу нефеліну і лейцит (рис. 3а; 3б).

Для збільшення швидкості набору міцності штучного каменю при твердненні у повітряно-сухих умовах і для зв'язування іонів натрію було проведено додаткові дослідження щодо модифікації зв'язуючого оптимального складу  $(0,75\text{Na}_2\text{O}+0,25\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  добавкою меленого доменного гранульованого шлаку.

Як видно з наведених результатів (рис. 4), введення шлаку в систему сприяє прискоренню набору міцності, особливо в ранньому віці, а також підвищенню фізико-механічних та термомеханічних показників штучного каменю. Так зростає

міцність при стиску на 20%, адгезійна міцність - на 5% і залишкова міцність - на 23% та знижується усадка штучного каменю на 14% після випалювання при температурі 900°C.

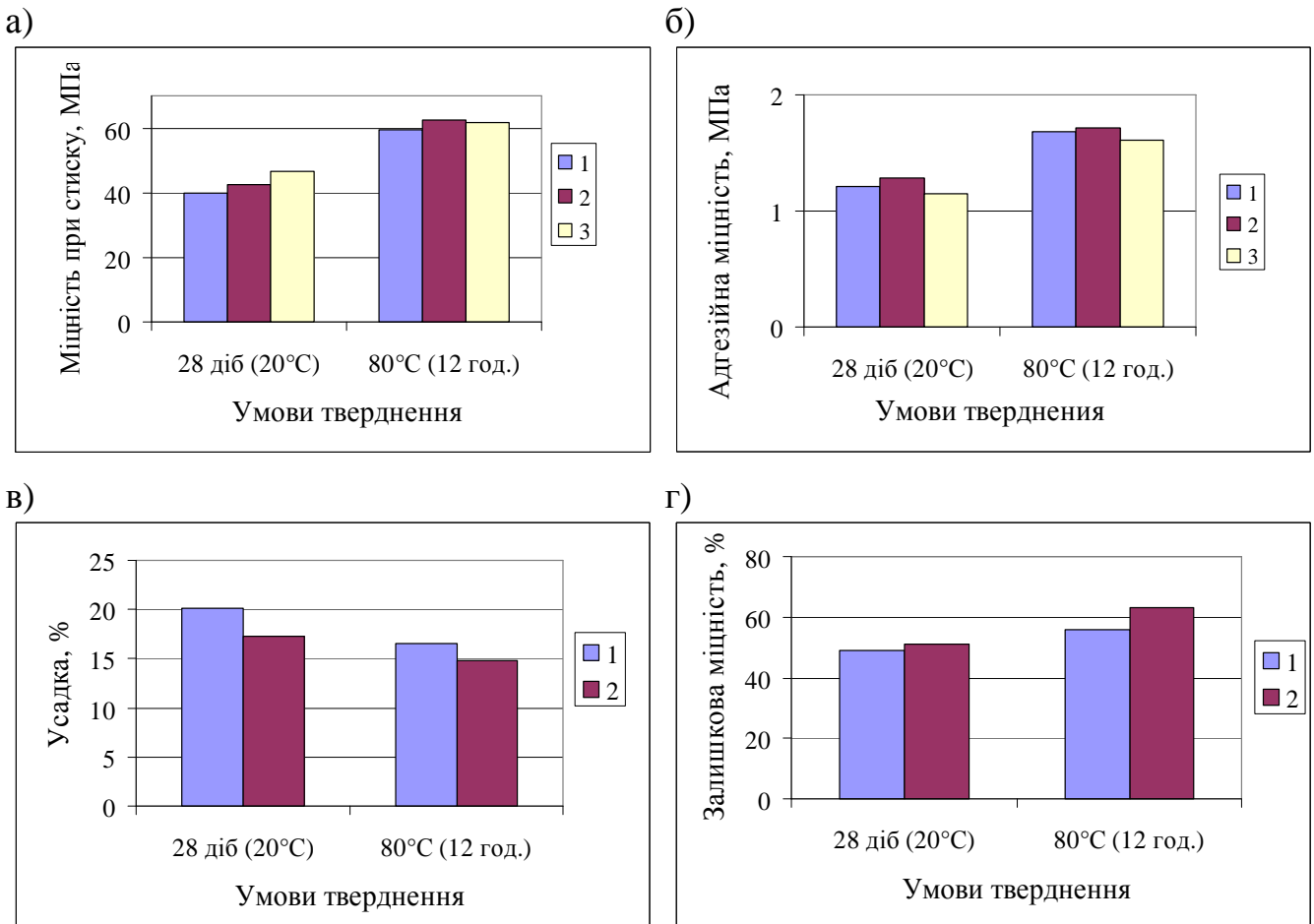


Рис. 4. Вплив умов тверднення та кількості добавки шлаку на фізико-механічні та термомеханічні властивості штучного каменю: міцність при стиску (а), адгезійну міцність (б), залишкову міцність (в), усадку після випалювання при температурі 900°C (г): 1 - контрольний склад (без добавки); 2 - з добавкою шлаку 5 мас. %; 3 - з добавкою шлаку 10 мас. %

Дослідженнями визначено, що у складі продуктів тверднення зв'язуючих, модифікованих доменним шлаком, поряд з цеолітними структурами формуються низькоосновний гідросилікат кальцію складу CSH(B) та натрієво-кальцієвий гідросилікат складу пектоліту, який зв'яже іони натрію. Після випалювання при температурі 900°C структура штучного каменю представлена лейцитом, нефеліном і воластонітом. Останній сприяє об'ємному армуванню структури штучного каменю.

Таким чином, визначено оптимальний склад зв'язуючого в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , напрямок і характер структуроутворення яких забезпечує необхідні фізико-механічні та технологічні властивості, що дозволяє використовувати їх у клейових сумішах, призначених для формування клейових з'єднань з температурою експлуатації до 900°C.

**Четвертий розділ** присвячено розробці й оптимізації складів клейових сумішей різного призначення та визначенню їхніх основних властивостей.

В залежності від призначення клейових сумішей і температури експлуатації до їх складу як наповнювачі вводили кварцовий пісок, шамотну крихту фракцій 0,14 і 0,315 мм і слюду марки “Міка 40”.

Попередніми дослідженнями було визначено, що при співвідношенні компонентів “зв’язуюче : наповнювач” 1:1 (кварцовий пісок для сумішей з температурою використання до 500°C або шамотна крихта з температурою використання до 900°C) забезпечується оптимальна технологічність клейових сумішей (в’язкість за віскозиметром Суттарда 150-160 мм) і максимальна адгезійна міцність (1,1-1,21 МПа) при значеннях усадки 1,65-1,7 мм/м після 180 діб тверднення.

Використання зв’язуючого, модифікованого доменним гранульованим шлаком, дозволяє підвищити показники фізико-механічних властивостей і коефіцієнт водостійкості штучного каменю з 0,8 до 1, а також значно знизити усадочні деформації клейової суміші з 1,7 до 0,24-0,37 мм/м.

Оптимізацію вмісту наповнювачів у складі клейової суміші з температурою експлуатації до 900°C проводили з використанням дробового факторного плану на трьох рівнях побудови експерименту, в якому було досліджено вплив співвідношення наповнювачів (шамотна крихта:слюда) на технологічні та фізико-механічні характеристики клейових сумішей після тверднення у повітряно-сухих умовах, а також термомеханічні властивості після випалювання ( $t=900^{\circ}\text{C}$ ).

Вміст наповнювачів приймали з урахуванням попередніх досліджень (шамотна крихта 90-110% і слюда 0-10% від маси зв’язуючого), виходячи з вимог досягнення оптимальної технологічності клейової суміші (в’язкість в межах 160 мм).

За отриманими даними щодо технологічних (в’язкість) і фізико-механічних властивостей (адгезійна міцність, залишкова адгезійна міцність, КЛТР, усадка після випалювання) клейової суміші розраховано рівняння регресії і побудовано ізопараметричні діаграми (рис. 5).

Аналіз результатів дозволяє зазначити, що оптимальний склад клейової суміші з вмістом шамотної крихти в кількості 100 % і слюди - 5 % від маси зв’язуючого забезпечує високі технологічні (в’язкість за віскозиметром Суттарда 152 мм) і фізико-механічні (адгезійна міцність 0,92 МПа, КЛТР  $8,51 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ , залишкова адгезійна міцність 88 %, 1,72 % після випалювання при температурі 900°C) властивості. За характеристиками КЛТР встановлена можливість використання розроблених клейових сумішей для виготовлення різних клейових з’єднань до багатьох типів матеріалів. Крім того, розроблені клейові суміші можуть бути використані для облицювання та ремонту топкової частини камінів та димарів вогнетривкими матеріалами, влаштування теплової ізоляції для висотемпературного обладнання, вогнезахисту металевих конструкцій та ін.

Результати дослідження довговічності розроблених клейових сумішей у системі “бетон-теплоізоляційна плита “Firerock” - склотканина”, яка використовується для захисту бетонних поверхонь конструкцій від впливу високих температур і внутрішніх поверхонь промислових димових труб з температурою експлуатації 200°C, наведено на рис. 6. Як наповнювач у клейових сумішах використовували кварцовий пісок.

Висока адгезійна міцність і близькі значення КЛТР клейових сумішей до цілого ряду штучних і природних будівельних матеріалів, а також висока водостійкість

дозволили запропонувати їх для використання при зовнішньому облицюванні теплових конструкцій (каміни, печі тощо).

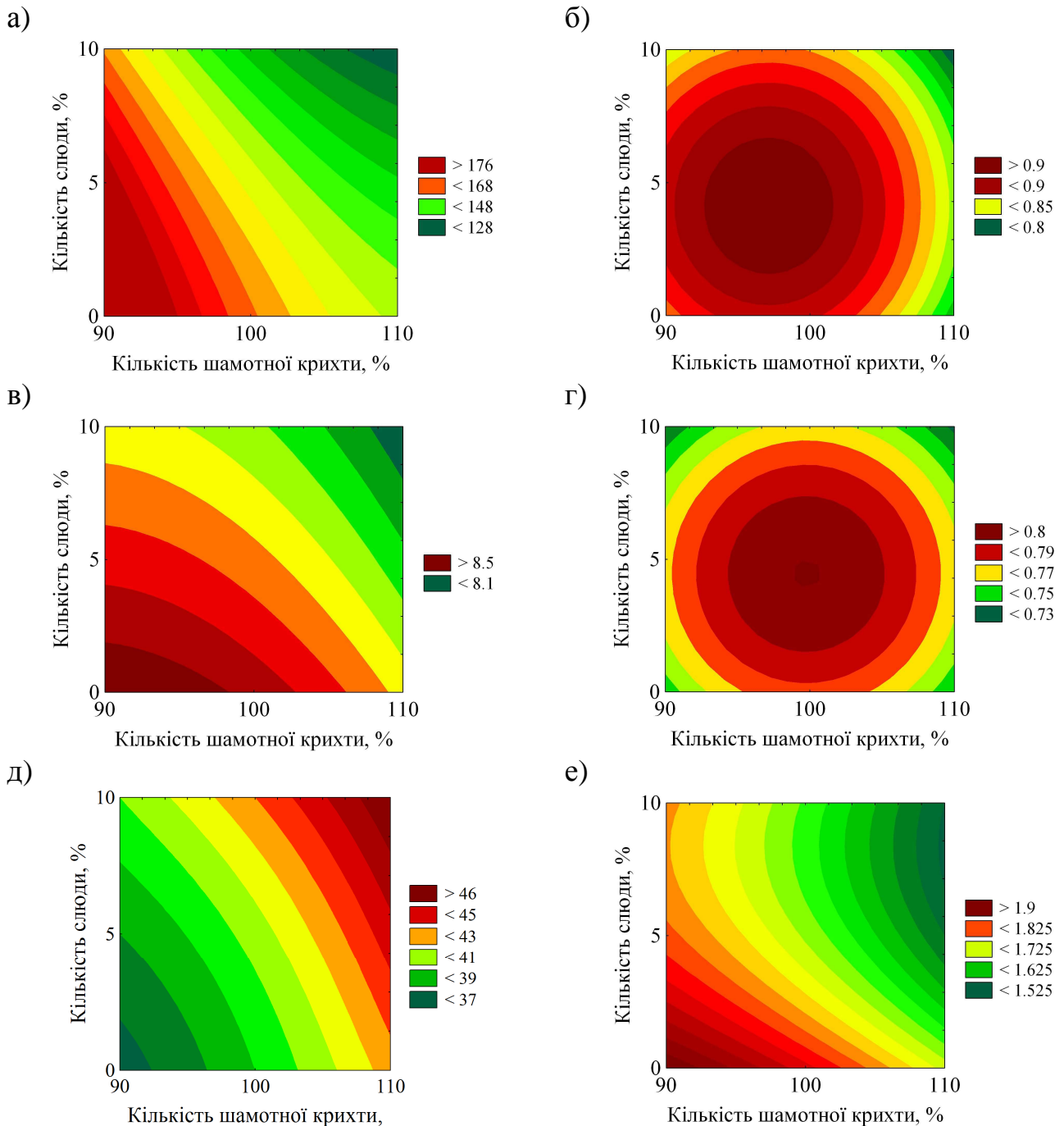


Рис. 5. Ізопараметричні діаграми зміни властивостей клейових сумішей:  
 а) в'язкість (мм); б) адгезійна міцність (МПа); в) КЛТР ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );  
 г) залишкова адгезійна міцність після випалювання при  $900^\circ\text{C}$  (МПа);  
 д) міцність при стиску (МПа); е) усадка після випалювання при  $900^\circ\text{C}$  (%)

Результати випробування на довговічність клейових з'єднань у системі “волокнистий плитний матеріал-метал (алюмінієва фольга, сталь 3)” з температурою використання  $500^\circ\text{C}$  і  $900^\circ\text{C}$ , відповідно, призначених для влаштування захисту металевих конструкцій від дії високих температур, наведено на рис. 7.

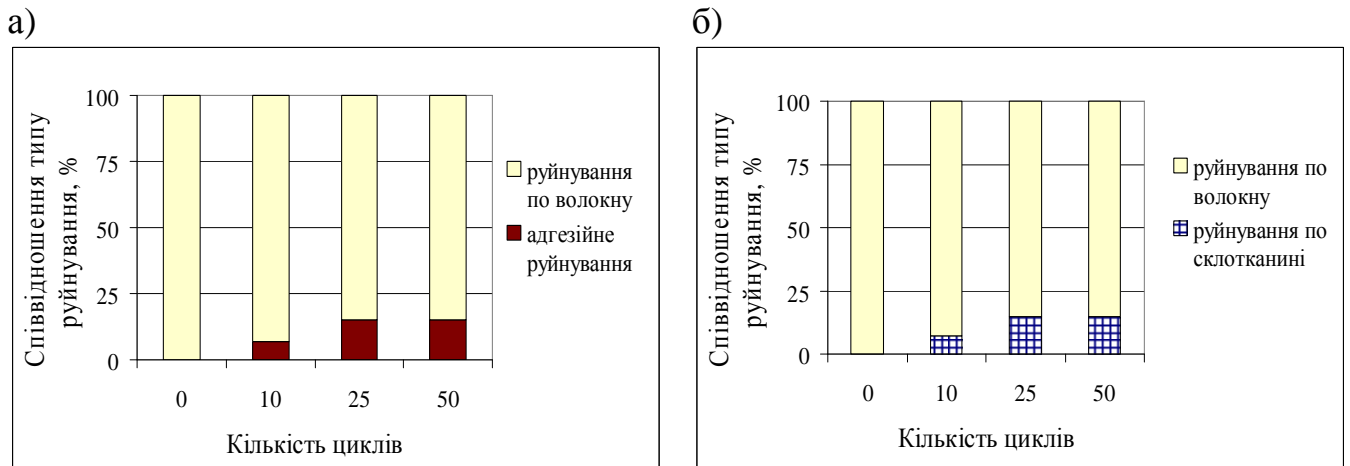


Рис. 6. Тип і площі руйнування клейового з'єднання у системі “бетон-волокнистий плитний матеріал-склотканина” при нерівномірному відриві після циклічного нагрівання від 20 до 200°C і подальшого охолодження:  
 а) клейове з'єднання “бетон-волокнистий плитний матеріал”;  
 б) клейове з'єднання “волокнистий плитний матеріал-склотканина”

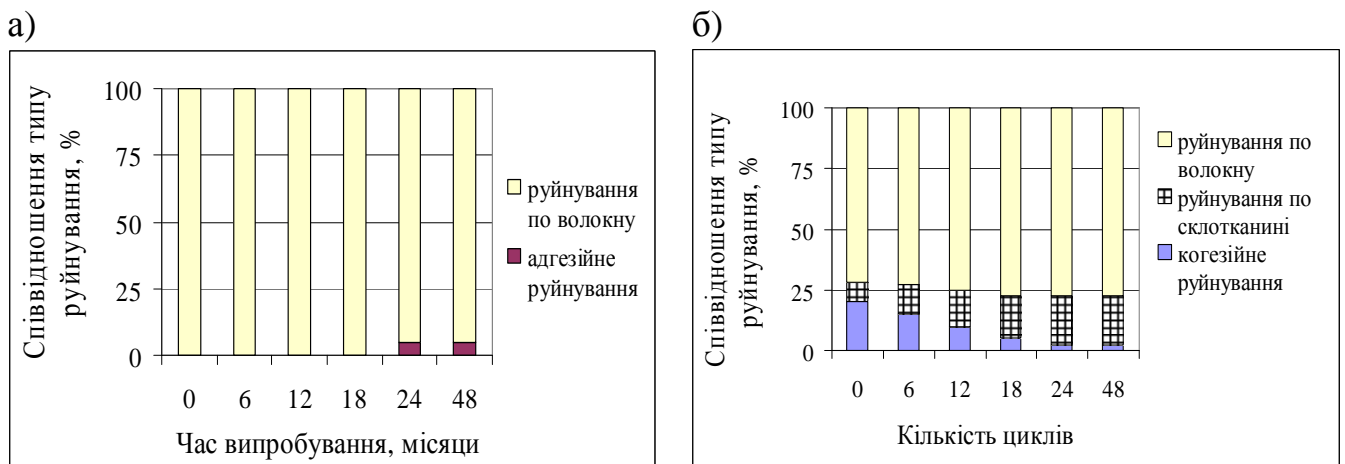


Рис. 7. Вплив часу на тип і площу руйнування клейового з'єднання “волокнистий плитний матеріал-метал” при нерівномірному відриві після випалювання:  
 а) клейове з'єднання “волокнистий плитний матеріал-сталь 3” після випалювання (T=900°C); б) клейове з'єднання “волокнистий плитний матеріал-алюмінієва фольга” після випалювання (T=500°C)

Аналіз отриманих результатів дослідження клейових сумішей у з'єднаннях різного призначення з різною температурою експлуатації дозволяє зробити висновок про перспективність їхнього використання для теплової ізоляції промислового устаткування (протипожежні двері, вогнетривкі шафи, ліфти, стінки і кришки котлів, трубопроводи, димові труби), облицювання камінів та теплоізоляції високотемпературного обладнання.

Порівняння розроблених складів клейових сумішей з існуючими аналогами: сумішами для кладки, ремонту та облицювання печей і камінів з керамічної та вогнетривкої цегли показує, що розроблені склади характеризуються більшою міцністю (міцність при стиску перевищує в 5,6 разів, адгезійна міцність – у 2,8 разів) і більшою термостійкістю (в 1,1-2,7 рази), ніж клеї на керамічній основі.



**Фізико-механічні та термомеханічні властивості розроблених клейових сумішей і відомих аналогів**

№ п. п.	Найменування показників	Мертель шамотний МШ-28	Клейова суміш “Вогник”	Розроблений склад
1	міцність при згині (28 діб), МПа	0,69	>4	8,5
2	міцність при стиску (28 діб), МПа	2,28	>12	68
3	адгезійна міцність до цегли ША-5, МПа	0,21	>0,4	1,15
4	час придатності, годин	6	1	1-2
5	товщина шару, мм	2-3	3-10	0,5-10
6	початок експлуатації, годин	48	72	48
7	усадка при висиханні, %	2,5	0,4	0,37
8	температура початку розм’якшення, °С	1400	1300	>1000
9	термостійкість, кількість теплосмін “800°С-вода”	11	27	30

Результати випробувань міцності клейових з’єднань граніту, мармуру та керамічної плитки до бетону (цегли) показують, що адгезія знаходиться в межах 1,1-1,6 МПа і перевищує вимоги ДСТУ Б В.2.7-126:2011 до клейових сумішей на цементній основі, в яких адгезійна міцність повинна бути не менш 0,5-1,0 МПа.

Як критерій довговічності клейової суміші було розглянуто адгезійну міцність клейових з’єднань у системі “бетон – штучний камінь” після випробування їх на морозостійкість і теплостійкість. Результати досліджень показують, що на протязі 75 циклів випробувань адгезійна міцність не змінюється, тільки для клейових з’єднань з мармуром після 50 циклів відмічено зниження показника на 25-30 %, що пов’язано з втратою міцності самого мармуру, а не клейової суміші.

**У п’ятому розділі** наведено результати впровадження клейових сумішей при виробництві вогнезахисних конструкцій дверей ліфтів і ліфтових порталів в умовах ЗАТ „ОТІС” (м. Київ).

Після виготовлення дослідної партії вогнезахисної конструкції дверей ліфтів останні були випробувані на вогнестійкість у Всеросійському науково-дослідному інституті протипожежної оборони ВНДПБ (Росія) за ГОСТ 30247.2-97. На підставі результатів випробувань на дану конструкцію було отримано сертифікат пожежної безпеки з границею вогнестійкості EI-60, що в двічі перевищує вимоги ГОСТу до даного типу виробів.

Для промислового використання розроблених клейових сумішей при виробництві вогнезахисних конструкцій дверей ліфтів і ліфтових порталів в умовах ЗАТ „ОТІС” було розроблено стандарт підприємства (СТП) “Приклеювання вогнестійких матеріалів до дверей шахт ліфтів”.

Фактичний економічний ефект від застосування розроблених клейових сумішей у вогнезахисних елементах конструкцій при виробництві 2000 дверей ліфтів і ліфтових порталів склав 161960 грн., що було досягнуто за рахунок зниження собівартості останніх у порівнянні з використанням вогнезахисної фарби “ФЕНИКС СТС” на органічній основі.



## ВИСНОВКИ

1. Теоретично обґрунтовано і експериментально доведено можливість отримання зв'язуючих у системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  з властивостями, необхідними для термостійких клейових сумішей, шляхом зміни співвідношення оксидів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  у напрямку оптимізації їх складу і вмісту гелевидних та кристалічних структуроутворюючих фаз.
2. Встановлено позитивну роль оксиду калію у складі лужного алюмосилікатного зв'язуючого, яка полягає в підвищенні реакційної спроможності складових та забезпеченні синтезу цеолітних фаз з підвищеним ступенем самоорганізації структури, що сприяє підвищенню показників фізико-механічних і термомеханічних властивостей штучного каменю.
3. Відмічено, що у зв'язуючих зі співвідношенням оксидів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=11,8-12,0$ ,  $[(0,25-0,5)\text{K}_2\text{O}+(0,5-0,75)\text{Na}_2\text{O}]/\text{Al}_2\text{O}_3=1$  при твердненні створюються умови для синтезу новоутворень, які забезпечують високі показники фізико-механічних властивостей останніх. При цьому фазовий склад продуктів тверднення представлено анальцимом і цеолітом типу ZK-14, що забезпечує оптимальне співвідношення гелевидної і кристалічної фаз.
4. Визначено, що оптимальні склади зв'язуючих характеризуються міцністю при стиску 38-63 МПа, адгезійною міцністю до бетону 1,65-1,78 МПа при значеннях модуля пружності 16-20 ГПа та залишковою міцністю 49-60% і усадкою 15,6-20,2% після випалювання при температурі 900°C.
5. Вивчено поведінку новоутворень у складі штучного каменю в інтервалі температур 20-900°C і відмічено, що високі показники залишкової міцності і зниження усадки після випалювання при температурі 900°C пояснюються плавними процесами перекристалізації гідратних новоутворень у безводні мінеральні сполуки типу нефеліну та лейцити.
6. Встановлено, що введення до складу зв'язуючого добавки доменного гранульованого шлаку приводить до утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію CSH(B), що сприяє підвищенню міцності при стиску штучного каменю на 20%, адгезійної міцності до бетону на 5%, залишкової міцності після випалювання при температурі 900°C на 23%, а також зниженню термічної усадки на 5% і призводить до припинення утворення сесквікарбонату натрію за рахунок зв'язування оксиду натрію у складі пектоліту.
7. Розроблено і оптимізовано склади клейових сумішей на основі зв'язуючого з використанням в якості наповнювачів кварцового піску і шамотної крихти, які характеризуються наступними показниками: в'язкість за віскозиметром Суттарда 150-180 мм; життєздатність 45-90 хв.; час фіксації поверхонь, що склеюються, 1-2 год.; адгезійна міцність 0,92-1,6 МПа та КЛТР  $(8,43-8,65) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , яке знаходиться в межах значень КЛТР більшості будівельних матеріалів, що дозволяє забезпечувати високі термомеханічні характеристики клейових з'єднань в умовах експлуатації при температурах до 500°C і до 900°C (в залежності від типу наповнювача).
8. Запропоновано склади клейових сумішей для з'єднань у системах: "бетон–теплоізоляційна плита–склотканина", "волокнистий плитний матеріал–метал (сталь 3, алюміній)", "кераміка–кераміка", "граніт (мармур)–бетон", "граніт

(мармур)–кераміка”, “граніт–граніт”, “мармур–мармур” і доведено, що розроблені суміші забезпечують формування клейових з’єднань з високими показниками адгезійної міцності, термостійкості та довговічності.

9. Запропоновано склади клейових сумішей для кладки, ремонту, облицювання печей і камінів з керамічної та вогнетривкої цегли, які характеризуються міцністю при стиску 68 МПа, адгезійною міцністю 1,15 МПа, залишковою міцністю 87 %, усадкою 1,72 мм/м після випалювання при температурі 900°C та термостійкістю 30 теплозмін (“800°C-вода”).
10. Здійснено промислове впровадження клейових сумішей в умовах ЗАТ “ОТІС” (м. Київ) при виробництві вогнезахисних конструкцій дверей ліфтів і ліфтових порталів. Фактичний економічний ефект від застосування розроблених клейових сумішей у вогнезахисних елементах конструкцій при виробництві 2000 дверей ліфтів і ліфтових порталів склав 161960 грн.

### **ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У ПРАЦЯХ:**

1. Довговічні адгезиви для клейових з’єднань бетон-бетон, кераміка-бетон, кераміка-кераміка / П.В. Кривенко, О.М. Петропавловський, Ж.В. Скурчінська, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Будівництво України. - 2000. - № 2. - С. 27-29.
2. Кривенко П.В. Довговічні геоцементні адгезиви для склеювання теплоізоляційних плитно-волокнистих матеріалів / П.В. Кривенко, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. праць – Рівне : РДТУ, червень 2000. - Вип. 4. - С. 17-22.
3. Мохорт М.А. Використання мінеральної клейової композиції на основі лужного алюмосилікатного зв’язуючого для виготовлення волокнистої ізоляції високотемпературного промислового обладнання / М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк, Ю.Л. Цибуля // Будівництво України. - 2001. - № 3. - С. 29-30.
4. Досвід застосування геоцементних клеючих систем при виробництві вогнестійких елементів конструкцій ліфтів у промислових умовах фірми „ОТІС“ / П.В. Кривенко, О.М. Петропавловський, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Будівництво України. - 2001. - № 4. - С. 41-43.
5. Петропавловський О.М. Тепловогнезахисні конструкції і матеріали на основі геоцементних клеючих систем / О.М. Петропавловський, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Сучасні проблеми бетону та його технологій: міжвідомчий науково-технічний збірник «Будівельні конструкції», матеріали науково-технічної конф. 18-21 червня, Київ, НДІБК, 2002. - Вип. 56. - С. 280-284.
6. Вивчення впливу компонентного складу геоцементу на процеси структуроутворення цементного каменю / П.В. Кривенко, О.Н. Петропавловський, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка : наук. - техн. зб. - 2002. - Вип. 17. - С. 33-38.
7. Петропавловський О.М. Облицювання та теплозахист промислових і громадських будівель за допомогою геоцементних мінеральних композицій / О.М. Петропавловський, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. наук. праць “Новітні технології діагностики, ремонту, та відновлення об’єктів будівництва та транспорту”, – Дніпропетровськ, ПГАСА, 2003. – Вип. 25. - С. 215-223.

8. Минеральная клеевая композиция для склеивания и приклеивания природного камня и керамики / П.В. Кривенко, О.Н. Петропавловский, Н.А. Мохорт, Г.В. Вознюк / Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. трудов. – Д.: ПГАСА. - 2003. – Вып. 23. – С. 54-62.

9. Мінеральна клейова композиція для зовнішнього облицювання поверхонь будівель природними кам'яними матеріалами (гранітом та мармуром) / П.В. Кривенко, О.М. Петропавловський, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Будівництво України. - 2003. - № 7. - С. 41-46.

10. Мінеральна клейова композиція для приклеювання теплоізоляційних матеріалів до бетонної та цегляної поверхонь / П.В. Кривенко, О.М. Петропавловський, Н.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Будівництво України. - 2004.- № 4. - С. 18-21.

11. Минеральная клеевая композиция для приклеивания теплоизоляционных материалов к бетонной и кирпичной поверхности / П.В. Кривенко, О.Н. Петропавловський, Н.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. праць – Рівне: РДТУ, червень 2004. - Вип. 11. - С. 74-79.

12. Мінеральна клейова композиція для приклеювання теплоізоляційних матеріалів до бетонної та цегляної поверхонь / П.В. Кривенко, О.М. Петропавловський, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Будівництво України. - 2004. - № 7. - С. 20-25.

13. Структурообразование в контактной зоне системы “стеклокристаллическая плита (СКП)–геоцемент–бетон” / П.В. Кривенко, О.М. Петропавловський, Н.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2004. - Вип. 19. - С. 17-21.

14. Высокотемпературные композиционные, теплоизоляционные, теплоизоляционные огнеупорные и конструкционные материалы специального назначения на основе геоцементов / П.В. Кривенко, О.Н. Петропавловський, Н.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Строительные материалы и изделия. - 2005. - № 4. - С. 2-7.

15. Кривенко П.В. Геоцементні клейові композиції для облицювання фасадів будівель / П.В. Кривенко, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. - 2005. - вип. 20. - С. 31-34.

16. Вознюк Г.В. Ремонтні суміші на основі геоцементу для склеювання та відновлення бетонних конструкцій / Г.В. Вознюк // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2011. - № 39. - С. 148-152.

17. Kryvenko P.V. New inorganic binders for gluing concrete, brick and ceramic / P.V. Kryvenko, N.A. Mokhort, G.V. Vozniuk / Repair, Rehabilitation and Maintenance of Concrete Structures, and innovations in Design and Construction Proceed: The ACI fourth intern. conf. - Seul, Korea, September 2000. – Supplementary volume. - P. 273-293.

18. Kryvenko P.V. Inorganic cements for building materials / P.V. Kryvenko, N.A. Mokhort, G.V. Vozniuk // Beiträge zur Baustoff-Forschung 2001: F.A. Finger - Institut für Baustoffkunde. – Weimar. – 2001. – S. 222-228.

19. Петропавловський О.М. Оптимізація складів геоцементних клейових композицій для будівельних матеріалів за критеріями довговічності / О.М. Петропавловський, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк / Моделирование и оптимизация в материаловедении: материалы 42-го междунар. семинара, 24-25 апр. 2003 г.: Одесса, 2003. - С. 85-87.

20. Композиційні клеєні матеріали на основі геоцементів / П.В. Кривенко, О.М. Петропавловський, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Композиційні матеріали : III міжн. наук. техніч. конф., Київ, НТУУ "КПІ", 19-11 черв. 2004 р.: тези доп. - 2004. - С.35.

21. Внутрішня термоізоляція промислових димових труб / П.В. Кривенко, О.М. Петропавловський, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Ринок інсталяцій. – 2004. - № 12. – С. 12-13.

22. Alkaline cement for glueing building facing materials / P.V. Kryvenko, O.N. Petropavlovskii, N.A. Mokhort, G.V. Voznuk // Non-Traditional Cement & Concrete : proceed. of the intern. symposium, Brno University of Technology, Brno, Czech Republic, on 14-16 June 2005. – 2005. – P. 568-582.

23. Модель долговечности клеевых соединений неорганических облицовочных материалов с бетоном / П. Кривенко, Н. Мохорт, Й. Сусмильх, Г. Вознюк // Компьютерное материаловедение и обеспечение качества: матер. 45-го межд. семин. по моделированию и оптимизации композитов, Одесса, 28-29 апр. 2006. - С. 89-92.

24. Кривенко П.В. Облицювання зовнішніх фасадів будівель і споруд натурним каменем та керамічною плиткою за допомогою геоцементних клейових композицій / П.В. Кривенко, М.А. Мохорт, Г.В. Вознюк // Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві : матеріалами V Всеукраїнської наук.-техн. конф., 1-3 березня 2005 р: зб. наук. праць – Вінниця: УНІВЕРСУМ, 2006. – С. 59-62.

25. Krivenko P.V. Durability of geocement glues connections of natural stone, artificial ceramic materials, Portland cement concrete // P.V. Krivenko, M.A. Mokhort, G.V. Vozniuk // Intern. Baustofftagung: Weimar, 23-26 sept. 2009. – С. 2-1203-2-1208.

26. Mokhort M. Geocement materials for safety disposal of hazardous, toxic and radioactive wastes / M. Mokhort, J. Sussmilch, G. Voznyuk / Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization : proc. of int. conf., Česká rozvojová agentura, o.p.s., Praha, 21-22 June 2007. - Praha: Agentura Action M. - 2007. – P. 469-482.

27. Geocement glues and composite materials: practical application / P. Krivenko, M. Mokhort, O. Petropavlovskii, G. Voznuk // Alkali Activated Materials - Research, Production and Utilization : proc. of int. conf., Česká rozvojová agentura, o.p.s., Praha, 21-22 June 2007. - Praha: Agentura Action M. - 2007. – P. 397-412.

## АНОТАЦІЯ

Вознюк Г.В. Клейові суміші з підвищеними термомеханічними властивостями на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та виробі. – Київський національний університет будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, Київ, 2012.

В дисертаційній роботі теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено можливість отримання клейових сумішей з підвищеними термомеханічними властивостями на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого, які можуть використовуватися для приклеювання теплоізоляційних матеріалів до металевих і бетонних поверхонь з метою захисту їх від впливу високих температур (вогнезахисні конструкції, високотемпературне устаткування). Встановлено взаємозв'язок між хімічним складом зв'язуючого, фазовим складом

новоутворень після тверднення і випалювання та властивостями штучного каменю на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого.

Показано, що модифікація зв'язуючого добавкою меленого доменного гранульованого шлаку дозволяє активізувати взаємодію складових зв'язуючого і поліпшити фізико-механічні та термомеханічні властивості штучного каменю (підвищити міцність при стиску на 20%, адгезійну міцність на 5%, залишкову міцність на 23%, знизити усадку на 5% після випалювання при температурі 900°C) та зв'язати оксид натрію у пектоліт.

Розроблено склади клейових сумішей з підвищеними термомеханічними властивостями: міцність при стиску 52-68 МПа, адгезійна міцність 0,92-1,6 МПа, КЛТР  $8,43-8,51 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , залишкова міцність 88% і усадка 1,72 % після випалювання при температурі 900°C.

Ключові слова: клейові суміші, лужні алюмосилікатні зв'язуючі, адгезійна міцність, термомеханічні властивості.

## АННОТАЦІЯ

Вознюк Г.В. Клеевые смеси с повышенными термомеханическими свойствами на основе щелочного алюмосиликатного связующего. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Киевский национальный университет строительства и архитектуры Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины, Киев, 2012.

В диссертационной работе теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения клеевых смесей с повышенными термомеханическими свойствами на основе щелочного алюмосиликатного связующего, которые могут быть использованы при устройстве огнезащиты металлических конструкций, внутренних поверхностей дымовых труб, изоляции высокотемпературного оборудования кладке, ремонта печей и каминов и т. д.

Установлена взаимосвязь между химическим составом, фазовым составом новообразований после твердения и обжига, и свойствами искусственного камня на основе щелочного алюмосиликатного связующего.

С использованием математических методов планирования эксперимента оптимизированы составы связующего по критериям прочностных характеристик после отверждения и обжига. Определено, что высокие показатели эксплуатационных свойств связующего обеспечиваются формированием оптимального соотношения натриевых и калиевых гелевидных и кристаллических структур (цеолитов), способных к плавной дегидратации и последующей перекристаллизации в безводные соединения типа нефелина и лейцита, определяющие термостабильность искусственного камня в условиях высоких температур (до 900°C), что достигается при следующем соотношении оксидов:  $[(0,5-0,75)\text{Na}_2\text{O}+(0,25-0,5)\text{K}_2\text{O}]/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ ;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=12$ .

Разработаны и оптимизированы составы клеевых смесей с использованием в качестве наполнителей кварцевого песка, шамотной крошки и слюды. Показано, что составы клеевых смесей характеризуются высокими показателями

термомеханических свойств с температурой эксплуатации до 900°C (адгезионная прочность 0,92-1,6 МПа, прочность при сжатии 68 МПа, КЛТР  $8,51 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ , остаточная адгезионная прочность - 88 %, усадка 1,72 % после обжига (900°C).

Осуществлено промышленное производство огнезащитных конструкций дверей лифтов и лифтовых порталов с применением разработанных составов клеевых смесей в условия ЗАО “ОТІС” (г. Киев). На основании испытаний на огнестойкость в ВНИИПО (Россия) по ГОСТ 30247.2-97 был получен сертификат пожарной безопасности с пределом огнестойкости EI-60, что в два раза превышает требования ГОСТа на данный тип изделий.

Фактический экономический эффект использования клеевых смесей при производстве огнезащитных элементов конструкций для 2000 дверей лифтов и лифтовых порталов составил 161960 грн., был достигнут за счет снижения себестоимости огнезащитной конструкции по сравнению с огнезащитной краской “ФЕНИКС СТС”.

Ключевые слова: клеевые смеси, щелочное алюмосиликатное связующее, адгезионная прочность, термомеханические свойства.

## SUMMARY

Voznuik G.V. Adhesive mixtures with high thermo-mechanical properties on the basis of alkaline aluminosilicate binder. – On rights for a manuscript.

Dissertation research for obtaining a scientific degree of candidate of technical sciences in speciality 05.23.05 - building materials and products. - Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture of the Ministry of Education, Youth and Sports of Ukraine, Kyiv, 2012.

The results of PhD research suggested to theoretically justify and experimentally confirm a possibility of production of the adhesive mixtures with enhanced thermo-mechanical properties using alkaline aluminosilicate binder, which can be used for bonding of insulation materials to metal and concrete surfaces to protect them from exposure of high temperatures (fire protection, high insulation) A relationship between chemical composition of the binder, phase composition of the reaction products and properties of the resulted alkaline aluminosilicate binder-based artificial stone.

The results of study suggested to make a conclusion that a modifying additive containing ground granulated blast-furnace slag would allow to intensify the interaction between constituents and improve physical, mechanical and thermo-mechanical properties of the resulted artificial stone (increase in bonding strength by 5%, compressive strength by 20%, residual strength by 23% after firing at 900°C, decrease in shrinkage after firing by 5%), as well as to bind free sodium within pektolite.

The developed adhesive mixtures are characteristic of the enhanced thermo-mechanical properties, namely: compressive strength 68 МПа, bonding strength - 0.92-1.6 МПа, residual bonding strength after firing at 900°C - (88%), coefficient of linear thermal expansion-  $8.51 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  and shrinkage after firing- 1.72 mm/m.

Keywords: adhesive, alkaline aluminosilicate binder, bonding strength, mixture, thermo-mechanical properties.