

666

Т 41

На правах рукописи

УДК 666.9.015:536.5

Тимошенко Татьяна Ивановна

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НОВЫХ ВЯЖУЩИХ В СИСТЕМЕ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$

Специальность 05.17.11. - Технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т .

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск - 1993

Работа выполнена в Белгородском технологическом институте
строительных материалов

Научный руководитель
кандидат технических наук,
профессор

БАРБАНАГРЭ
Владимир Дмитриевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор

ЗУБЕХИН
Алексей Павлович

кандидат химических наук,
доцент

КУНИЦКАЯ
Татьяна Сергеевна

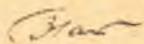
Ведущее предприятие - НИИСМ, г. Минск

Защита состоится "15" апреля 1993 г. в 14 часов на
заседании специализированного совета К.056.01.04 в Белорусском
технологическом институте им. С.М. Кирова по адресу:
220630, Беларусь, Минск, ул. Свердлова, 13а, ауд. 240 /корп. 4/.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Белорусского технологического института им. С.М. Кирова.

Автореферат разослан "15" марта 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

 С.А. Гайденяч

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Современная техника предъявляет новые требования, которым известные вяжущие материалы не удовлетворяют, в связи с чем разработка новых вяжущих, обладающих специфическими свойствами, представляется достаточно актуальной. Необычные свойства придает материалам оксид цинка, об уникальности которого свидетельствует широкая область его применения в 14 отраслях промышленности. Кроме того, известно, что в составе клинкера серого цемента он ведет себя как минерализатор, значительно изменяя кристаллическую структуру извести, что приводит к увеличению прочности цементов в 1,5 раза и снижению температуры спекания клинкера.

Однако в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ высокотемпературные взаимодействия практически не изучены и тройные цинксодержащие соединения по литературным данным отсутствуют, в связи с чем данная работа посвящена изучению роли оксида цинка в процессах минералообразования алюминатов кальция, являющихся основой глиноземистых цементов, абразивных материалов, составляющей частью портландцементов, огнеупоров и других технологически важных продуктов.

Установлено в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ существование тройных соединений, причиной образования которых является гетеровалентный изоморфизм катионов алюминия и цинка. Определены условия синтеза, состав, структура, рентгенометрические и ряд физико-химических характеристик, а также одна из возможных областей использования: мономинеральные вяжущие, огнеупорные составы для футеровки элементов тепловых агрегатов или высокотемпературные замазки.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Белгородского технологического института строительных материалов на 1988-1990 г. в государственной научно-исследовательской лаборатории № 20 "Изоморфизм оксидных фаз".

Цель и задачи работы - изучение высокотемпературных взаимодействий оксидов кальция, алюминия и цинка для получения вяжущих материалов специального назначения. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать высокотемпературные взаимодействия в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$,
- синтезировать тройные соединения общего состава $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{ZnO}$,
- определить физико-химические свойства цинксодержащих соединений,
- изучить процессы гидратации и гидравлические свойства получен-

ных алюмоцинкатов кальция,
- наметить области практического использования полученных материалов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Установлено явление гетеровалентного изоморфизма в процессах высокотемпературного взаимодействия в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$, суть которого заключается в статистическом замещении алюминия цинком в алюмоокислородных тетраэдрах с образованием новых, ранее неизвестных трехкомпонентных соединений: $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$;
 $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$.

Доказано, что цинк, обладая незаполненной восемнадцатилэктронной подоболочкой, наряду с тетраэдрическими позициями занимает и октаэдрические, что приводит к существенному изменению структуры, свойств /появлению окраски/ в оксидных соединениях.

Выявлено наличие вяжущих свойств у алюмоцинкатов кальция при затворении водой с образованием цементного камня, превосходящего по прочности известные алюминаты кальция, что значительно углубляет и расширяет представления В.Ф.Журавлева о периодичности в проявлении вяжущих свойств элементов II группы системы Менделеева.

Изучены процессы гидратации, фазовый состав гидратных новообразований в результате которых выявлено, что образуются цинксодержащие кристаллогидраты состава: $n\text{Zn}/\text{OH}/_2 \cdot u\text{Al}/\text{OH}/_6 \cdot a$, и $\text{CaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Найдено, что оксид цинка в маложелезистых цементных смесях обладает сильно выраженным минерализующим эффектом, который обусловлен образованием нового, установленного в данной работе, соединения $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$.

Практическая ценность работы состоит в том, что полученные алюмоцинкаты кальция могут быть использованы в качестве мономинерального вяжущего гидравлического твердения специального назначения, а именно - огнеупорные составы или высокотемпературные замазки. Присутствие цинксодержащих соединений в составе сырьевой смеси белых цементов позволяет снизить температуру опекания с 1550 до 1400 °С с экономией топлива на 8-10%. Белизна цемента при этом повышается на 7-9%.

Апробация работы. Основные положения работы доложены и обсуждены на Всесоюзных конференциях /Белгород, 1989, 1991/, Республиканской научно-технической конференции /Алма-Ата, 1990/, VII и VIII Всесоюзных научно-технических съездах по химии и тех-

нологии цемента /Черкесск, 1988, Москва, 1991/. XII совещении по рентгенографии минерального сырья /Соч, 1992/.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 9 печатных работах, в том числе получено одно авторское свидетельство.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, списка основной литературы, включающего 193 наименования и приложения. Содержание изложено на 174 страницах машинописного текста, иллюстрировано 35 рисунками и 15 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Методы проведения исследований. Исследовали высокотемпературные взаимодействия оксидов в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ на смесях, химический состав которых варьировался во всех возможных сочетаниях, начиная от 1 до 2 молей по каждому оксиду, а температура обжига не превышала 1450°C .

Фазовые изменения и тепловые эффекты оценивали при помощи рентгеновских дифрактометров ДРОН-2,0 и ДРОН-3, дериватографа Q-1500Д, металлографического микроскопа ММР-2Р.

Определение структуры зпекв и монокристаллов новых соединений проводили в электронном микроскопе 1EM-200 CX в диапазоне увеличений $\times 4000\text{-}650000$. Получение дифракционных данных, включая определение симметрии и параметров элементарной ячейки, проводили на рентгеновском дифрактометре "Энраф-Нониус"; а нахождение математическими методами координат атомов и распределение электронной плотности из картин дифракции - по специальным программам на персональной ЭВМ.

Скорость растворения алюминатов кальция определили титрованием $0,1\text{н}$ HCl водной суспензии /1:100/ в продолжение 60 мин при равномерном перемешивании при помощи магнитной мешалки, где количество кислоты характеризует количество гидратированного материала.

Гидратационную активность синтезированных материалов определяли в малых образцах /с ребром куба в $1,41\text{ см}$ / в тесте нормальной густоты.

Инфракрасные спектры пропускания получены на мелкодисперсных кварцах методом осаждения из суспензии. Спектры снимали на спектрометре "Specord-M80" в диапазоне $200\text{-}1400\text{ см}^{-1}$.

Микротвердость определена методом вдавливания на приборе ПМТ-3 при следующих условиях: $P=0,2\text{ кг}$; время опускания индентора

- 10 с; время выдержки под нагрузкой 5 с.

Обзор литературы по теме содержит основные сведения о физико-химических характеристиках компонентов и фаз диаграмм состояний подсистем, являющихся составными частями системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$. Оксиды кальция, алюминия и цинка наиболее известные и исследованные, ввиду того, что каждый оксид индивидуально, а так же в составах многокомпонентных соединений, является материалом, имеющим важное значение в промышленности. Необычайно широкая гамма свойств /полупроводниковые, оптические, термические, химические/ оксида цинка, обусловленная нестехиометричностью состава и наличием дефектов в структуре ZnO , позволяет рассматривать его как основу для создания новых материалов, обладающих гидравлическими и другими технически важными свойствами. В вариантах исследованных тройных цинксодержащих оксидных систем, состоящих из кальция, алюминия, кремния, магния, железа и цинка, по литературным данным, имеется лишь несколько трехкомпонентных соединений.

Из обзора следует, что оксид цинка обладает способностью образовывать твердые растворы с другими оксидами / Mg , Ca , Fe , Cu , Al / с заметным воздействием на их кристаллическую решетку, особенно на CaO , резко изменяя свойства как в высокотемпературных взаимодействиях, так и процессах гидратации.

Работы по изучению высокотемпературных взаимодействий в тройной цинксодержащей системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ отсутствуют.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ, АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА

Рентгенофазовым анализом продуктов обжига в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ установили существование неизвестных трехкомпонентных соединений общего вида $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{ZnO}$.

Фазовый состав новообразований в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ определяли на модельных смесях. По температурам оплавления и окраске термообработанных образцов изученные составы разделились на две группы. Смеси, содержащие оксиды в мольном соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=1:2:2$, $1:2:1$, $1:1:2$, $1:1:1$, $2:2:1$, имеют температуру плавления выше 1400°C и цвет спеков изменяется от снежно-белого до желтого, а при соотношении оксидов $2:1:2$ и $2:1:1$ - температура плавления около 1280°C и окраска чисто желтого цвета. Проведенный рентгеновский анализ показал, что фазовый состав исследованных образцов хорошо коррелируется с температурой плавления.

Для спеков составов первой группы характерно присутствие

тройной цинксодержащей фазы с аналитическими отражениями 2,89 и 2,714 Å, а для второй группы спеков, окрашенных в желтый цвет, тройной фазы, имеющей аналитические линии 2,64, 2,52, 8,6 Å. Наибольшие количества цинксодержащей фаз./максимальные рефлексы 2,89, 2,64 Å/ имеют спекы составов $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=1:1:1$ и $2:1:1$.

Для определения температурного интервала синтеза этих фаз состав с соотношением оксидов 1:1:1, подвергали 30 мин обжигу при температурах 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1310, 1410 °С. Рентгенофазовый анализ продуктов обжига показал, что синтез фазы с рефлексами 2,89 и 2,714 Å, условно названной высокотемпературной /ВТ-фаза/ начинается при 1050 °С и содержание ее в спеке достигает максимального значения при 1310 °С. Для фазы с $d=2,64, 2,52, 8,6$ Å, условно названной низкотемпературной /НТ-фаза/ температурный интервал синтеза находится в пределах 1150–1200 °С, и максимальное количество этой фазы образуется при 1200 °С.

Для выделения тройных фаз варьировали составы так, чтобы содержание исходных компонентов и промежуточно формирующихся фаз было минимальным. Для этого изменяли количество одного из оксидов в смеси при постоянном отношении оставшихся двух. Колебания состава по CaO составляли от 0,23 до 1,85 моля, по Al_2O_3 — от 1 до 1,26 моля и по ZnO — от 0,41 до 1 моля, а температура варьировалась от 1150 до 1400 °С. Оптимальным для ВТ-фазы является состав с соотношением оксидов $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=1,43:1:0,67$. Получить монофазные спекы оказалось невозможно из-за присутствия в них хотя и в незначительных количествах, либо двойных соединений, известных для данной системы, либо исходных оксидов кальция и цинка. Варьируя составом исходных смесей и режимом термообработки, получили спек, содержащий обе трехкомпонентные цинксодержащие фазы, но без остальных мешающих фаз.

Петрографические исследования новообразований в полированных шлифах при травлении 1н HCl показали присутствие двух фаз: прозрачные сросшиеся, пересекающиеся кристаллы и большие быстротравящиеся многогранники темно-серого цвета. С повышением температуры обжига, фаза с максимальным рефлексом 2,64 Å, имеющая вид многогранников, переходит в фазу, характеризующуюся отражениями 2,89 и 2,714 Å и прозрачными пересекающимися кристаллами. Спекы, охлажденные вместе с отключенной электропечью, представлены кристаллами, размер которых в несколько раз больше, чем у охлажденных на воздухе. Результаты петрографического анализа согласуются с рентгеновскими данными существования двух новых фаз.

Для определения полного набора дифракционных данных алумоцинкатов кальция из спека двух новых фаз выделили одну из них, используя разную скорость растворения в HCl. Обработку кислотой продолжали до исчезновения на дифрактограмме отражения $2,64 \text{ \AA}$, характерного для HT-фазы. По значениям межплоскостных расстояний, количеству рефлексов и их интенсивностям аналогом ВТ-фазы с $d=2,89, 2,714 \text{ \AA}$ является соединение $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, что определяет целочисленные значения молей для этой фазы. По химическому составу осадка определили состав HT-фазы с $d=2,64, 2,52 \text{ \AA}$, для которой аналогами по рентгенометрическим характеристикам являются алумоферриты кальция.

Последовательность формирования алумоцинкатов кальция из смесей соответствующих составов представлена на рис.1. Синтез

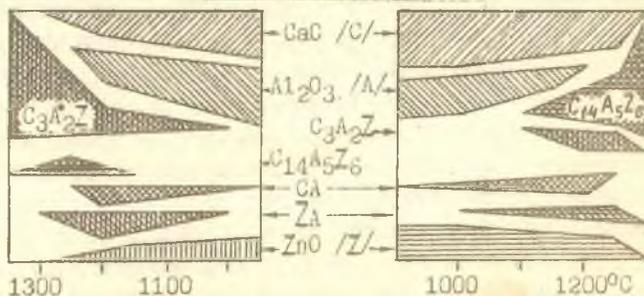


Рис. 1. Образование фаз при синтезе $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ и $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$.

HT-фазы путем твердофазового спекания в течение 30 мин в смеси состава этой фазы /CaO:Al₂O₃:ZnO=2,31:1:1,09/ отмечен с 1100 °C и к 1300 °C это уже монофаза, т.е. полностью прореагировали исходные компоненты и промежуточно формирующиеся CaO·Al₂O₃, ZnO·Al₂O₃ и ВТ-фаза. Образование ВТ-фазы в смеси ее состава /3:2:1/ начинается с 1000 °C и сопровождается синтезом CaO·Al₂O₃, ZnO·Al₂O₃ и HT-фазы, и завершается при 1350 °C.

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АЛУМОЦИНКАТОВ КАЛЬЦИЯ СОСТАВА $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Zn}_k\text{O}_n$

Методом ДТА определили, что расплав HT-фазы появляется при температуре 1300 °C и кристаллизуется при 1280 °C, а для ВТ-фазы - 1422 °C и 1217 °C. Синтезы монокристаллов были осуществлены кристаллизацией соответствующих составов на воздухе в течение

36–40 ч с 60-мин изотермическими выдержками при температурах плавления и роста кристаллов /1240 и 1190 °C/, скорость охлаждения 1/8 град/мин между выдержками и 1/4 после них до 1000 °C. Максимальный призматический монокристалл ВТ-фазы имел размер 6x1 мм, а оранжевые кристаллы ИТ-фазы – в поперечнике до 1,5 мм.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что ИТ-фаза кристаллизующаяся в виде оранжевых кристаллов кубооктаэдрического габитуса, имеет кубическую сингонию с $a=14,868 \text{ \AA}$ и химическую формулу $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$, а ВТ-фаза – в виде прозрачных призматических кристаллов ромбической сингонии с $a=5,142$, $b=16,756$, $c=10,710 \text{ \AA}$ и имеет химическую формулу $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$.

В соединении $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ четыре из пяти независимых позиций, занятых Zn и Al, находятся в тетраэдрическом окружении со средними расстояниями /Al, Zn–O равными 1,719, 1,794, 1,891 и 1,951 Å. Пятая независимая позиция находится в правильном октаэдрическом окружении с расстоянием 1,936 Å. В структуре имеется три независимых катиона Ca, два из которых находятся в октаэдрах со средним расстоянием катион–анион 2,336 и 2,346 Å. Независимый третий катион кальция находится в семивершиннике со средним расстоянием Ca–O, равным 2,498 Å. Кристаллическая структура состоит из двух параллельных /001/ слоев, состоящих из шестичленных тетраэдрических колец, связанных друг с другом посредством тетраэдра и четверки тетраэдров, имеющих общую вершину. Между собой слои связаны с помощью тетраэдров, находящихся на 1/2 высоты по Z, образуя бесконечный сложносочлененный трехмерный каркас из тетраэдров. В пустотах этого каркаса располагаются катионы кальция. Обособленное положение занимает /Al, Zn–октаэдр, он непосредственно не связан с тетраэдрическим каркасом и все его вершины являются общими с различными Ca–полнэдрами /рис. 2/.

Основу атомного строения синтетического соединения $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ составляет бесконечный трехмерный каркас из /Al, Zn/ и Al–тетраэдров. Для тетраэдров, полностью заселенных алюминием, среднее расстояние Al–O равно 1,754 и 1,757 Å, а средние расстояния катион–кислород в /Al, Zn–тетраэдрах равно 1,790, 1,814, 1,833 Å. Два из трех независимых катионов Ca находятся в октаэдрах, среднее расстояние катион–кислород 2,409 и 2,417 Å. Третий катион кальция находится в восьмивершиннике со средним расстоянием до кислорода 2,627 Å.

Характерными структурными единицами в этом каркасе являются пятичленные кольца из тетраэдров, внутри которых помещаются ка-

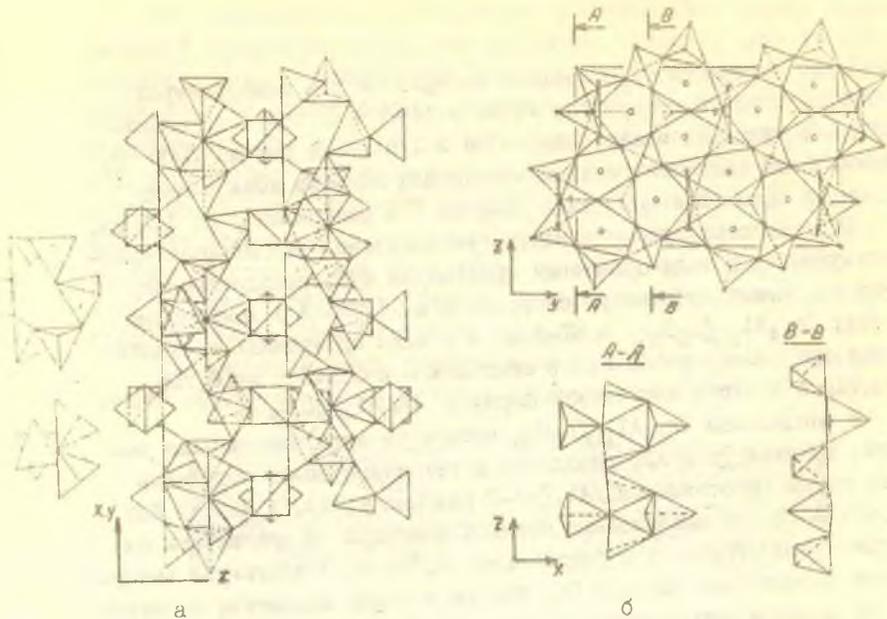


Рис. 2. Проекция структуры: а - $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ на $/110/$ и сопряжение плоских слоев из $/\text{Al}, \text{Zn}/$ -тетраэдров; б - $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ на $/100/$; сопряжение $/\text{Al}, \text{Zn}/$ -тетраэдров $/A-A/$ и сопряжение Al -тетраэдров - метастабильная алюминатная цепочка $/B-B/$.

тионы кальция. Атомы кислорода образуют вокруг них полиэдры двух типов - слегка искаженных октаэдров и восьмивершинников в виде квадратных антипризм. Наряду с пятичленными кольцами можно выделить трехчленные из $/\text{Al}, \text{Zn}/$ -тетраэдров, параллельные плоскости zx . Каждое такое кольцо связано по общей вершине с трансляционно идентичным вдоль оси x , а через псевдоцентры с двумя другими симметрично связанными двойной винтовой осью кольцами, образуя бесконечные слои, параллельные $/010/$. Между собой эти слои соединяются металаминатными цепочками из Al -тетраэдров /период трансляции 4 тетраэдра/, образуя бесконечный трехмерный каркас /рис. 2б/.

Таким образом, увеличение содержания цинка приводит не только к увеличению среднего расстояния $/\text{Al}, \text{Zn}/-\text{O}$ и уменьшению при этом среднего расстояния $\text{Ca}-\text{O}$, но и также к изменению у одной из пяти независимых позиций, занятых Al и Zn , окружения атомов кислорода с тетраэдрического на октаэдрическое, и приводит к су-

существенному изменению соединения тетраэдров между собой.

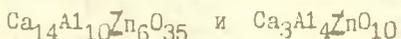
ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЛМОЦИНКАТОВ КАЛЬЦИЯ

Электронно-микроскопической петрографией установлено, что в образцах этих составов преобладают поверхности изломов по макро- и микротрещинам, образовавшимся в процессе затвердевания и остывания вещества. В некоторых исследованных образцах обнаружены признаки воды, что может свидетельствовать об их гигроскопичности. Наблюдаются капли остаточного расплава.

Исследовательные фазы характеризуются устойчивостью к воздействию пучка электронов. Препараты получают с весьма равномерным распределением микрочастиц на подложке и в большинстве случаев прозрачны для пучка электронов. Рефлексы на электронограммах точечные, запрещенных отражений нет, что свидетельствует об однородности образцов в размере нескольких микрон.

Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения характеризуются однородным периодичным контрастом, не содержат явных дефектов. Индицирование электронограммы показало, что в пределах ошибок измерений полученные параметры элементарной ячейки согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований.

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА



Методом порошка определяли рентгенометрические характеристики в интервале двойных углов $5-164^\circ$ алмоцинкатов кальция, полученных в виде изометричных монокристаллов /табл. 1/. Для вы-

Таблица 1

Дифракционные характеристики

$d_{\text{теор.}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{эксп.}}, \text{ \AA}$	$I, \%$	hkl	$d_{\text{теор.}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{эксп.}}, \text{ \AA}$	$I, \%$	hkl
1	2	3	4	1	2	3	4
$\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$							
8,5887	8,60	5	111	2,8529	2,87	63	333
4,4853	4,50	13	113	2,7160	2,71	3	125
4,2943	4,31	4	222	2,6297	2,64	100	044
3,4128	3,43	7	133	2,5145	2,52	41	135
3,3254	3,35	13	420	2,4793	2,48	17	006
3,1716	3,17	4	233	2,3521	2,36	8	320
3,0666	3,06	18	224	2,3232	2,34	4	045
2,9174	2,92	8	015	2,2686	2,28	19	335

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	1	2	3	4
2,2426	2,25	6	226	1,6632	1,684	3	840
2,1472	2,15	6	444	1,6329	1,634	7	119
2,0831	2,085	7	117	1,6231	1,626	6	248
2,0690	2,067	5	640	1,5858	1,588	7	466
1,9878	1,992	7	246	1,5594	1,562	9	139
1,9367	1,940	26	355	1,5183	1,520	33	448
1,8595	1,862	13	008	1,4951	1,496	3	357
1,8040	1,807	5	820	1,4587	1,460	4	1020
1,7532	1,755	15	066	1,4381	1,439	21	159
1,7177	1,719	17	157	Плюс 56 линий до 0,7790			
$\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZrC}_{10}$							
8,378	8,50	3	020	2,3355	2,33	20	230
6,5988	6,60	2	021	2,2848	2,29	6	124
4,4676	4,48	5	111	2,2560	2,25	7	044
4,1890	4,19	8	040	2,2310	2,23	5	162
4,0560	4,06	13	121	2,2069	2,206	7	153
3,9012	3,90	19	041	2,1855	2,186	3	134
3,7090	3,71	24	102	2,1420	2,141	5	005
3,6213	3,62	7	112	2,0223	2,023	11	163
3,3512	3,34	9	050	2,0038	2,006	4	251
3,2843	3,29	8	023	1,9506	1,949	6	082
3,1983	3,20	5	051	1,9327	1,933	15	064
3,0898	3,09	25	132	1,9087	1,908	5	181
2,8885	2,89	100	113	1,8627	1,863	7	261
2,7923	2,80	15	060	1,8545	1,855	8	204
2,7679	2,77	26	123	1,8065	1,800	8	083
2,7158	2,71	44	151	1,7835	1,781	26	262
2,6775	2,68	6	004	1,7585	1,759	14	092
2,6440	2,63	11	014	1,7290	1,730	3	271
2,5964	2,60	5	133	1,7140	1,718	5	300
2,5413	2,54	8	210	1,7003	1,700	9	036
2,5200	2,51	5	201	1,6792	1,679	5	320
2,4865	2,48	29	152	1,6639	1,662	4	192
2,4762	2,47	27	062	1,6421	1,642	8	046
2,4579	2,46	14	220	1,6148	1,616	5	225
2,4024	2,40	11	143	Плюс 54 линии до 0,7864			

числения межплоскостных расстояний определяли положение центра тяжести максимумов, используя профиль линий, записанных при малой скорости на диаграммной ленте. Определены индексы интерференции символов дифракционных максимумов, что позволило рассчитать параметры элементарных ячеек кристаллов, их сингонии и уточнить межплоскостные расстояния.

Рентгенометрические данные полученных алюмоцинкатов кальция характеризуются наличием большого числа интенсивных дифракционных максимумов, которые не перекрываются рефлексами алюминатов, алюмоферритов и силикатов кальция, что позволит безошибочно определять их в составах цементов и керамических материалах.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ОБЛАСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Алюмоцинкат кальция $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$; химический состав /расчетный/, мас. %: CaO 44,04, Al_2O_3 28,65, ZnO 27,30. Кубическая сингония, $a=14,868 \text{ \AA}$, простр. гр. $Fm\bar{3}m$. Сраженные кубооктаэдрические кристаллы, плавятся при 1425°C , $n=1,750$. ИКС: полосы поглощения при см^{-1} / 910, 850, 760, 700, 660, 560, 520, 485, 440. Плотность $3,60 \text{ г/см}^3$, твердость по шкале Мооса 5,5–6,0, по методу вдавливания 5,5. Растворяется в HCl и NaOH, а в спирте и ацетоне не растворяется. Быстро взаимодействует с водой, подвергаясь гидратации.

Алюмоцинкат кальция $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$; химический состав /расчетный/, мас. %: CaO 37,09, Al_2O_3 45,03, ZnO 17,88. Ромбическая сингония, $a=5,142$, $b=16,756$, $c=10,710 \text{ \AA}$, простр. гр. $R\bar{3}c2_1$, $Z=4$. ИКС: полосы поглощения при см^{-1} / 910, 800, 760, 680, 660, 585, 510, 440. Бесцветные призматические кристаллы, $n_1=1,702$, $n_2=1,706$. Монокристаллы плавятся при 1455°C , плотность $3,09 \text{ г/см}^3$, твердость по шкале Мооса 6,5–7,0, по методу вдавливания 6,7. Растворяется в HCl и NaOH, взаимодействует с водой, подвергаясь гидратации.

Гидратационные свойства синтезированных алюмоцинкатов кальция. По результатам титрования суспензии 0,1н HCl, установлено, что при взаимодействии с водой в первые 10 мин происходит быстрое растворение $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, к 15 мин замедляется и практически прекращается к 30 мин, а $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ первые 3 мин растворяется незначительно, но к 7 мин растворимость резко возрастает, а затем плавно понижается, практически прекращаясь к 60 мин гидратации. Это дает основание полагать, что алюмоцинкаты

кальция при затворении водой могут иметь короткие сроки схватывания и образовывать прочный камень.

При изучении процессов гидратации в разбавленных суспензиях с непрерывным перемешиванием в течение 5 ч порошка алюмоцинката кальция в воде при соотношении Ж:Т=100:1 установили, что пленка на суспензии $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ состоит из карбоната и гидрокарбоната алюмината кальция $[\text{CaCO}_3$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, причем толщина ее увеличивается пропорционально времени гидратации. Средний слой, имеющий вид геля, представлен кристаллогидратами $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{pZn}/\text{OH}/_2 \cdot \text{yAl}/\text{OH}/_3 \cdot \text{aq}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$ и рентгеноаморфной фазой. Осадок содержит значительные количества геля, характеризующегося диффузионными отражениями в интервале двойных углов $15-26^\circ$ и $30-42^\circ$, а также кристаллогидраты состава $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{pZn}/\text{OH}/_2 \cdot \text{yAl}/\text{OH}/_3 \cdot \text{aq}$ приблизительно в равных количествах.

При гидратации $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ пленка на суспензии содержит 90-95% CaCO_3 , а гелеобразование не наблюдается. Осадок состоит из кристаллогидратов состава $\text{CaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{pZn}/\text{OH}/_2 \cdot \text{yAl}/\text{OH}/_3 \cdot \text{aq}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и фазы с рефлексами $d=7,98, 8,1 \text{ \AA}$. По результатам рентгеновского анализа количество $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в 2-2,5 раза меньше, чем каждого из перечисленных гидратов.

Данные фазового анализа полностью согласуются со структурой алюмоцинкатов кальция. В соединении $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ катионы цинка находятся в тетраэдрической координации, а в $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ еще и в октаэдрической, вследствие чего при гидратации этого соединения образуются два кристаллогидрата, содержащих цинк. В отличие от гидратированных алюминатов кальция, гексагональный $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ не переходит в кубический $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ни при повышении температуры, ни при увеличении времени гидратации. Наличие индивидуальных гидратных цинксодержащих фаз подтверждает тот факт, что синтезированные соединения - новый вид вяжущего, а не разновидность известных алюминатов кальция.

О практическом использовании результатов работы. Определены сроки схватывания: для $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ Ж:Т=0,25/ начало схватывания наступает через 45 мин, конец - 55 мин, а для соединения $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ - затворенный водой порошок схватывается уже через 30 с. Снижение температуры воды и порошковой составляющей позволило расширить интервал схватывания до 6 мин, которых достаточно для формирования образцов-кубиков с размером ребра 1,41 см. При добавлении 1% H_3BO_3 к $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ начало схватывания

наступает через 48 мин, а конец через 59 мин с момента затворения водой.

Для смеси алюминатов кальция, состоящей из $3CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot ZrO$ и $14CaO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 6ZrO$ в соотношении 1:1 установлено, что значительно замедляют схватывание добавки в количестве до 1% сахар, борная и лимонная кислоты, глицерин, полиакрил, отходы регенерации толуола и диэтиламина. Добавка гипса до 10% существенных изменений сроков схватывания не дает, а ускоряют — $NaCl$, $BaCl_2$, NH_4NO_3 , бура, уксусная и соляная кислоты, триэтаноламин. Максимальную прочность при сжатии /55МПа/ показали образцы с добавками борной и лимонной кислот.

Гидравлическая активность алюминатов кальция, синтезированных спеканием в присутствии расплава, превосходит известные алюминаты кальция /табл.2/. С увеличением отношения Ж:Т до 0,5

Таблица 2

Гидравлическая активность мономинеральных вяжущих

п/п	Вяжущее	Уд. поверхность м ² /кг	Содержание H_2SO_4 %	Ж:Т	Рож., МПа в возрасте, сут		
					3	7	28
1.	$3CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot ZrO$	270	-	0,25	-	47,3	47,9
2.	"	"	-	0,30	-	38,0	45,6
3.	"	"	-	0,40	-	35,7	43,2
4.	"	"	-	0,50	-	25,9	38,8
5.	"	300	-	0,25	24,1	29,9	42,8
6.	"	"	1	"	27,9	25,3	58,9
7.	$14CaO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 6ZrO$	270	-	0,25	-	45,3	54,9
8.	"	"	-	0,30	-	40,2	49,6
9.	"	"	-	0,40	-	36,7	43,1
10.	"	"	-	0,50	-	23,7	34,8
11.	"	300	1	0,25	34,0	38,4	57,3
12.	$CaO \cdot Al_2O_3$					21,2	24,8
13.	$CaO \cdot 2Al_2O_3$					8,6	7,0
14.	$5CaO \cdot 3Al_2O_3$					35,7	36,7
15.	$3CaO \cdot Al_2O_3$					7,7	7,2
16.	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$					36,0	38,0

Примечание: № 12-16 по данным Н.Ф.Федорова

прочность при сжатии уменьшается на 45-50% в 7-суточном и на 20-35% - в 28-суточном возрасте. Прочностные характеристики вя-

жущих практически одинаковы, несмотря на то, что $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ активнее взаимодействует с водой с образованием гидратов.

Установлено, что соединение $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ образует твердые структуры, состоящие в основном из кристаллогидратов $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и степень гидратации в 28 суточном возрасте составляет 50%. Прочность при гидратации $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ обусловлена присутствием геля, особенно в 28 суточном возрасте, при незначительном содержании $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ на ранних стадиях твердения. Введение добавки H_3BO_3 способствует увеличению количества кристаллогидратов. Наличие в гидратированных образцах геля и кристаллогидратов способствует повышению прочности гидратационной структуры. Следовательно, новые соединения $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ и $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ могут использоваться в качестве мономинеральных вяжущих специального назначения или в качестве одного из компонентов полиминеральных цементов.

Влияние цинксодержащих соединений на процессы клинкерообразования и свойства клинкера. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ показал, что при термической обработке модельных смесей клинкера белого цемента, состоящих из $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и 1–12,5% ZnO , трехкальциевый алюминат реагирует с оксидом цинка с образованием $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ и CaO , а выделившийся оксид кальция взаимодействует с $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и образует $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Следовательно, в условиях проведенного эксперимента можно ожидать повышения гидратационной активности клинкера за счет того, что $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ имеет большую прочность, чем $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и что количество $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ увеличилось.

При введении в шлам Щуровского завода оксида цинка в количестве 1–10%, степень безизны клинкеров повышается с 79 у бездобавочного клинкера до 87, содержащего 5–7,5% ZnO . Формирование клинкерных минералов протекает более интенсивно в присутствии 1–5% ZnO в шлеме и процесс полного усвоения свободного CaO завершается уже при 1350–1400 °С, в то время как у бездобавочной смеси его остается еще 6,35%. В клинкере белого цемента алюмоцинкат кальция состава $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ синтезируется в интервале температур 1000–1250 °С, а с повышением температуры обжига выкристаллизовывается лишь в условиях медленного охлаждения.

Результаты определения гидравлической активности на образцах -кубиках с размером ребра 1,41 см, изготовленных из цементного теста, содержащего 4% гипса, показывают, что алюмоцинкат

кальция, понижая температуру клинкерообразования белого цемента на 100–150 °С, не снижает его гидратационной активности.

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Установлено явление гетеровалентного изоморфизма в процессах высокотемпературного взаимодействия в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$, суть которого заключается в статистическом замещении алюминия цинком в алюмоокислородных тетраэдрах с образованием новых, неизвестных ранее трехкомпонентных соединений состава:

- $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ или $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$,
- $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ или $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$.

2. Особенность фазообразования в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ состоит в том, что алюмоцинкаты кальция в виде поликристаллических спеков формируются в результате термообработки при 1300 и 1350 °С смесей соответствующих составов /ИТ-фаза $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 2,31:1:1,09$; ВТ-фаза $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 3:2:1$; для $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ путем одновременного взаимодействия исходных оксидов, промежуточно синтезирующихся соединений и переходом ИТ- в ВТ-фазу: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$;

для $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ путем взаимодействия этих же фаз и переходом ВТ- в ИТ-фазу: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO} \rightarrow 14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$.

3. Определены условия синтеза и получены монокристаллы новых фаз при следующих режимах:

- для $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ - обжиг при 1450 °С в течение 1 ч - охлаждение до 1240 °С со скоростью 1/8 град/мин - при 1240 °С выдержка в течение 1 ч - охлаждение до 1000 °С со скоростью 1/4 град/мин - охлаждение до 25 °С со скоростью 16 град/мин;
- для $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ - обжиг при 1300 °С в течение 1 ч - охлаждение до 1190 °С со скоростью 1/8 град/мин - при 1190 °С выдержка в течение 1 ч - охлаждение до 1000 °С со скоростью 1/4 град/мин - охлаждение до 25 °С со средней скоростью 16 град/мин.

4. Определены рентгенометрические характеристики и атомная структура алюмоцинкаты кальция:

- $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$: пространственная группа $\text{Fwc}2_1$, параметры элементарной ячейки $a=5,142$, $b=16,756$, $c=10,710$ Å; $d=2,89_x$, $2,714$, $2,48_3$, $2,47_3$, $2,77_3$ Å;
- $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$: пространственная группа $\text{F}23$, параметр элементарной ячейки $a=14,868$ Å; $d=2,64_x$, $2,87_6$, $2,52_4$, $1,52_3$, $1,94_3$ Å.

5. Определены физико-химические характеристики новых соединений:

- $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$: химический состав, мас. %: CaO 37,09, Al_2O_3 45,03, ZnO 17,88; ИК: полосы поглощения при $1/\text{см}^{-1}$ 910, 800, 760, 680, 660, 585, 510, 440; коэффициенты светопреломления $n_1=1,732$, $n_2=1,706$; плотность $3,09 \text{ г/см}^3$; твердость 6,5-7,0; температура плавления монокристаллов - 1455°C ;
- $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$: химический состав, мас. %: CaO 44,04, Al_2O_3 28,66, ZnO 27,30; ИК: полосы поглощения при $1/\text{см}^{-1}$ 910, 850, 760, 700, 660, 560, 520, 485, 440; коэффициент светопреломления 1,750; плотность $3,60 \text{ г/см}^3$; твердость 5,5-6,0; температура плавления монокристаллов - 1425°C .

6. При взаимодействии с водой полученных мономинеральных вяжущих, составляющие их алюмоцинкаты кальция, образуют гидроалюминаты кальция, гель и цинксодержащие кристаллогидраты, состав которых определяется кристаллографическими позициями, занятыми цинком в синтезированных соединениях:

- для $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ гидраты состава: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $n\text{Zn}/\text{OH}/2 \cdot y\text{Al}/\text{OH}/3 \cdot \text{aq}$;
- для $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$ гидраты состава: $\text{CaO} \cdot 2\text{ZnO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $n\text{Zn}/\text{OH}/2 \cdot y\text{Al}/\text{OH}/3 \cdot \text{aq}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, и фаза с $d=8,10$; $7,98 \text{ \AA}$.

7. Установлено, что $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ и $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ являются мономинеральными вяжущими гидравлического твердения специального назначения, в частности, как высокотемпературные замазки или как огнеупорные составы для футеровки элементов тепловых агрегатов при обжиге сернистого колчедана.

8. При содержании оксида цинка в количестве 1% и более в составе сырьевых шихт маложелезистых клинкеров в процессе обжига формируется цинксодержащее соединение $14\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{ZnO}$, которое выполняет роль минерализатора, снижает температуру спекания на $100-150^\circ\text{C}$ и повышает белизму цемента на 7-9%.

По результатам работы получено авторское свидетельство на изобретение № 1699970 "Цинковый алюминат кальция формулы $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}$ как мономинеральное вяжущее".

По теме диссертации 9 публикаций в том числе:

1. Фазовые превращения алюмината кальция в присутствии оксида цинка/соавтор В.Д. Барбалягра//Материалы VII Всесоюзного научно-технического совещания по химии и технологии цемента "Наука-производству"-М., 1983-Ч.1.-С. 231-234. Тр. ВНИИцемента.-вып. 97.

2. Новообразования в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /соавторы: В.Д. Барбанягра, В.М.Шамшуров, А.М.Ильинец//Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении:Тез. докл. Всесоюзн. конф. Белгород, 23-25 мая 1989 г.-Белгород, БТИСМ, 1989.-Ч.1.-С.19.

3. Новые фазы в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /соавторы: В.Д. Барбанягра, В.М.Шамшуров, А.М.Ильинец//Дизайн высокотемпературных неметаллических материалов.-Белгород, 1990.-С.47-52/Сб.Научн.тр. БТИСМ/.

4. Мономинеральное вяжущее/соавторы: В.Д. Барбанягра, В.М. Шамшуров//Научно-технический прогресс в технологии строительных материалов:Тез.докл. Республиканской научно-технической конференции Алма-Ата, 1990,-Секция 1.С.77/ИИТ Минтранс КазССР/.

5. Новые соединения в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /соавторы: В.Д. Барбанягра, В.М.Шамшуров//Физико-химические проблемы материаловедения и новые технологии:Тез.докл. Всесоюзн. конф.Белгород, 21-24 мая 1991 г.-Белгород, 1991.-Ч.2.-С.47 /БТИСМ/.

6. Новые трехкомпонентные соединения в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, их свойства как индивидуальных вяжущих и в составе белого цемента/соавторы:В.Д.Барбанягра, А.М.Ильинец, В.М.Шамшуров//Материалы VIII Всесоюзного научно-технического совещания по химии и технологии цемента.-М.:Совстройматериалы, 1991.-С.128-134.

7. Высокотемпературные взаимодействия в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ /соавторы: В.Д.Барбанягра, А.М.Ильинец, В.М.Шамшуров//Материалы XII совещания по рентгенографии минерального сырья. Сочи, март 1992 г.-М.:ГИИ РАН, 1992.-С.146.