

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

Миргород Оксана Володимирівна

УДК 666.946

**ЦЕМЕНТ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ
НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ – 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства науки і освіти України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Шабанова Галина Миколаївна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
головний науковий співробітник
кафедри технології кераміки, вогнетривів,
скла та емалей, м. Харків.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Вінниченко Варвара Іванівна,
Харківський державний технічний
університет будівництва та архітектури,
професор кафедри механізації будівельних
процесів, м. Харків;

кандидат технічних наук, доцент
Салей Аркадій Аркадійович,
ДВНЗ “Український державний
хіміко-технологічний університет”,
завідувач кафедри хімічної технології
в’язучих матеріалів, м. Дніпропетровськ.

Захист відбудеться “ 22 ” квітня 2008 р. о 13 годині 30 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 у ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, 49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий “ 17 ” березня 2008 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Мельников Б.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У наш час велика увага приділяється розробці нових видів і складів вогнетривких цементів, які характеризуються високою міцністю, вогнетривкістю, стійкістю до дії агресивних факторів: іонізуючих випромінювань, високотемпературних режимів, корозійних середовищ та ін. Актуальним питанням є створення нових ефективних матеріалів поліфункціональної дії, які забезпечують експлуатаційну надійність конструкцій до дії підвищених температур та різних видів випромінювання.

Для будівництва та ремонту промислових високотемпературних агрегатів, теплового захисту об'єктів атомної енергетики все частіше використовуються бетони спеціального призначення на глиноземному цементі. Однак, в умовах підвищених температур такі матеріали втрачають до 30 % первинної міцності, що пов'язано з видаленням води з гідроалюмінатів кальцію та може призвести до утворення тріщин і деформації конструкцій.

У зв'язку з вищевикладеним, актуальною є проблема створення нових цементів і бетонів на їх основі поліфункціонального призначення з комплексом заданих експлуатаційних властивостей. Тому становлять інтерес матеріали на основі оксидних систем, в яких частина СаО замінена на ВаО. Саме така заміна надає матеріалам ряд цінних властивостей: підвищені вогнетривкість та питому вагу, захисні властивості від дії іонізуючих випромінювань та ін.

З огляду на це становить інтерес трикомпонентна система СаО–ВаО–Al₂O₃, до складу якої входять сполуки з в'язучими властивостями, вогнетривкістю та високим коефіцієнтом масового поглинання, що дозволяє створювати на основі композицій системи СаО–ВаО–Al₂O₃ нові високоміцні цементы, здатні ефективно протистояти впливу підвищених температур та послаблювати жорстке іонізуюче випромінювання.

Оскільки в літературі нами не виявлено повної субсолідусної будови діаграми стану системи СаО–ВаО–Al₂O₃, що викликає труднощі при розробці нових вогнетривких в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення на основі алюмінатів кальцію і барію, становить інтерес теоретичне та експериментальне дослідження субсолідусної будови трикомпонентної системи СаО–ВаО–Al₂O₃ і розробка в'язучих матеріалів на основі її композицій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” у рамках держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України: “Наукові основи створення спеціальних в'язучих матеріалів з метою підвищення ефективності функціонування і радіаційної безпеки енергетичних систем” (№ Д.Р. 01000U001680), “Теоретичні основи створення нового класу радіаційностійких барійвміщуючих цементів на основі композицій багатоконпонентних систем” (№ Д.Р. 0103U001528) та “Створення концептуальних положень одержання барійвміщуючих поліфункціональних матеріалів з регульованим фазовим складом” (№ Д.Р. 0106U001508). Здобувач приймав участь у виконанні як теоретичних, так і експериментальних досліджень.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка і одержання вогнетривких барійвмісних цементів на основі композицій системи СаО–ВаО–Al₂O₃, які містять гідравлічно активні фази, що мають високі характеристики міцності, вогнетривкості, високий кое-

фіцієнт масового поглинання для створення бетонів з високим ступенем захисту від γ -випромінювання при одночасному впливі підвищених температур.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- сформуванати базу термодинамічних даних алюмінатів кальцію і барію, необхідну для термодинамічного аналізу протікання твердофазних реакцій у системі $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$;
- здійснити триангуляцію системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при передбачуваній температурі синтезу барійвмісного глиноземного цементу – $1400\text{ }^\circ\text{C}$, надати її геометро-топологічну характеристику, провести термодинамічну оцінку спрямованості протікання взаємних реакцій у системі та встановити стабільні пари співіснуючих фаз;
- визначити області в системі $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, придатні для одержання поліфункціональних в'язучих матеріалів і розробити нові склади барійвмісних глиноземних цементів з високими міцністними, вогнетривкими та захисними властивостями;
- синтезувати та визначити умови прояву потрійними сполуками системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в'язучих властивостей;
- визначити структуру і фазовий склад клінкеру, а також механізм фазоутворення вогнетривких барійвмісних глиноземних цементів;
- вивчити особливості процесів гідратації цементу на основі сполук системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$;
- дослідити можливість використання в якості сировинних матеріалів відходів хімічної промисловості з метою створення ресурсощадної технології;
- розробити на основі отриманих барійвмісних глиноземних цементів вогнетривкі високоміцні захисні бетони і дослідити їх фізико-механічні та технічні властивості.

Об'єкт досліджень – трикомпонентна система $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Предмет досліджень – технологія поліфункціональних барійвмісних глиноземних цементів у системі $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ з комплексом високих експлуатаційних характеристик.

Методи досліджень. При вирішенні поставлених задач застосовувався комплекс сучасних методів теоретичних і експериментальних досліджень. У роботі використовувались передові методики термодинамічного аналізу хімічних реакцій, методика визначення в'язучих властивостей кисеньвмісних сполук. Для оптимізації складу цементу як матеріалу, стійкого до дії γ -променів, та оптимізації гранулометричного складу заповнювача для спеціальних бетонів використовувалася симплекс-гатчастий метод планування експерименту. Статистична обробка експериментальних даних і термодинамічних розрахунків виконувалися за допомогою розроблених автором комп'ютерних програм.

Дослідження фазового складу клінкеру і продуктів гідратації проводилось з використанням комплексу апаратурних фізико-хімічних методів аналізу – рентгенофазового, петрографічного, дериватографічного.

Технічні властивості розроблених матеріалів визначалися у відповідності зі стандартними методиками.

Наукова новизна одержаних результатів:

- теоретично обґрунтовано та експериментально доведено одержання вогнетривких висо-

коміцних захисних барійвмісних глиноземних цементів на основі композицій системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ із сировинної суміші, що містить вуглекислі кальцій і барій та глинозем;

- розраховано вихідні термодинамічні константи бінарних і потрійних сполук системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, відсутні в довідковій літературі і проведена термодинамічна оцінка спрямованості взаємних реакцій в системі;

- одержано нові наукові дані щодо субсолідусної будови системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при температурі $1400\text{ }^\circ\text{C}$ з урахуванням стабільних фаз, виявлено взаємні пари співіснуючих фаз, встановлено наявність конод і надано геометро-топологічну характеристику системи;

- виявлено кінетичні закономірності твердофазних процесів в потрійній оксидній системі, визначено швидкості реакцій фазоутворення барійвмісних глиноземних цементів та енергію активації процесу. Встановлено, що ці процеси відбуваються за рахунок реакцій в твердій фазі та задовільно описуються рівнянням Гінстлінга-Броунштейна;

- із залученням сучасних методів фізико-хімічного аналізу встановлено, що основними клінкерними мінералами барійвмісного глиноземного цементу в залежності від умов цілеспрямованого синтезу є моноалюмінати барію і кальцію та дікальцієвий тетраалюмінат барію $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$;

- виявлено особливості процесів гідратації вогнетривкого барійвмісного глиноземного цементу та встановлено, що основними продуктами гідратації є гідроалюмінати кальцію і барію, саме їх поєднання і визначає основні властивості цементного каменю.

Практичне значення одержаних результатів. Проведені дослідження будови системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ дозволили визначити оптимальну область складів, придатних для одержання вогнетривких барійвмісних глиноземних в'язучих матеріалів спеціального призначення. Розроблено ресурсощадну технологію одержання барійвмісного глиноземного цементу і визначені фізико-механічні і технічні властивості цементів. Встановлено, що отримані матеріали є високоміцними – міцність на стиск через 28 діб тверднення до 64 МПа, швидкосхоплюючимися – початок схоплювання 25–55 хв., кінець схоплювання 1 год. 20 хв. – 1 год. 55 хв.; швидкотверднучими – міцність на стиск через 3 доби тверднення досягає 42 МПа; в'язучими повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,25–0,42; які мають вогнетривкість до $1700\text{ }^\circ\text{C}$ і високий коефіцієнт масового поглинання гама-квантів до $206,6\text{ см}^2/\text{г}$. В результаті випробувань розроблених цементів в ХНУ ім. В.Н. Каразіна встановлено, що після опромінювання зразків на лінійному прискорювачі в імпульсному режимі прямого опромінення електронами та гама-квантами до поглиненої дози $1,6 \cdot 10^6\text{ Гр}$ спостерігається ефект зміцнення матеріалу на 10-20 % в залежності від фазового складу. На основі синтезованих цементів розроблено бетони з високими фізико-механічними і технічними властивостями: міцність на стиск через 28 діб тверднення 56–60 МПа в залежності від складу цементу; вогнетривкість понад $1780\text{ }^\circ\text{C}$, ступінь розміцнення в інтервалі температур $20-1300\text{ }^\circ\text{C}$ до 16,5 %, термостійкість понад 20 теплотмін.

Доведено експлуатаційну придатність розроблених барійвмісних глиноземних цементів та бетонів на їх основі в агресивних середовищах магнієвої металургії в ГНВЦ “Аккор-07”, НДІ Титан (м. Запоріжжя), тиглях для плавки емалей (ТПК “Прімекс”, м. Запоріжжя), різноманітних об’єктах атомної енергетики (Інститут високих технологій, ТОВ „Кермет-У”,

м. Харків). Також вони можуть використовуватися як напівфабрикат для пломбирочних ендодонтичних матеріалів з високою контрастністю (ВАТ “Лабораторія “Стома-технологія”, м. Харків).

Розроблено технічні умови та технологічний регламент і випущено дослідно-промислову партію цементу в умовах Харківського дослідного цементного заводу.

Технічна новизна розроблених цементів підтверджена деклараційним патентом України на винахід № 56049 А.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки, що наведені в дисертаційній роботі, використовуються в навчальному процесі НТУ “ХПІ” при викладанні дисциплін “Основи технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів”, “Фізична хімія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів”, “Виробництво теплоізоляційних та радіаційностійких матеріалів” та при виконанні дипломних науково-дослідних робіт.

Особистий внесок здобувача. Автором дисертаційної роботи здійснено повну тріангуляцію трикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ з урахуванням фаз, стабільних при температурі $1400\text{ }^\circ\text{C}$, надано геометро-топологічну характеристику системи. Розраховано термодинамічні константи деяких бінарних і потрійних сполук системи, які відсутні в довідковій літературі. Теоретично обґрунтована та експериментально доведена можливість одержання вогнетривких високоміцних захисних цементів із сировинної суміші, що складається з вуглекислого барію, вуглекислого кальцію та глинозему. Визначено фізико-механічні та технічні властивості отриманих матеріалів. Досліджено особливості протікання процесів фазоутворення і гідратації барійвмісних глиноземних цементів. Розроблено ресурсощадну технологію одержання вогнетривких барійвмісних глиноземних цементів спеціального призначення з використанням відходів хімічної промисловості.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: Міжнародних науково-технічних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (Харків-Мішкольц-Магдебург, 2000, 2002, 2004, 2007 р.), “Ефективні вогнетриви на рубежі XXI сторіччя” (м. Харків, 2000 р.), “Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості” (м. Харків, 2001, 2002, 2003, 2004, 2006 р.), XI Всеукраїнській науковій конференції аспірантів та студентів “Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів” (м. Донецьк, 2001 р.); науково-технічних конференціях “Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів” (м. Дніпропетровськ, 2003, 2006 р.); I Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Київ, 2006 р.), Міжнародній науково-практичній конференції “Наукові дослідження, наносистеми та ресурсощадні технології в будіндустрії” (м. Белгород, 2007 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 28 робіт: 17 статей, з них 16 у фахових виданнях, 1 деклараційний патент України на винахід, 10 матеріалів конференцій та тез доповідей. У публікаціях відображені основні теоретичні та експериментальні результати дисертаційної роботи.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, 16 додатків. Повний обсяг дисертації складає 218 сторінок; 19 ілюстрацій по тексту; 21 ілюстрація на 20 сторінках; 21 таблиця по тексту; 6 таблиць на 6 сторінках; 16 додатків на 48 сторінках; 152 використаних літературних джерела на 14 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, висвітлено наукове і практичне значення одержаних результатів, поставлені мета і визначені напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячений аналізу науково-технічної літератури з питань, існуючих у теперішній час щодо напрямків одержання вогнетривких і захисних матеріалів, а також будови трикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. В результаті проведеного огляду визначено, що система становить інтерес з точки зору одержання нових вогнетривких в'язучих матеріалів, які мають підвищену питому вагу та високий ступінь захисту від γ -випромінювання.

Аналіз довідкової літератури показав відсутність даних щодо повної будови трикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в області субсолідуса, що викликає труднощі при створенні нових видів спеціальних цементів на основі алюмінатів кальцію та барію.

Літературний огляд дозволив сформулювати наукову гіпотезу та визначити напрямок проведення досліджень дисертаційної роботи: по-перше, дослідити будову трикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, по-друге, розробити нові склади вискоєфективних в'язучих матеріалів спеціального призначення, які мають комплекс заданих експлуатаційних властивостей.

У другому розділі наведено характеристику природної та техногенної сировини, обґрунтовано вибір методик досліджень та апаратури, надано опис розрахункових методів, застосованих у дисертаційній роботі.

При дослідженні трикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ були використані реактиви, що відповідають діючим вітчизняним стандартам: вуглекислий кальцій, вуглекислий барій, оксид алюмінію безводний марки ЧДА; для інших експериментів використовувалася технічна сировина: барій вуглекислий технічний, крейда Білогорського родовища, глинозем марки Г-00, а також відходи хімічної промисловості – барійвмісні відходи виробництва амінокапронової кислоти (ДП “Завод Хімреактивів”, м. Харків) та кальційвмісні відходи водоочищення (ВАТ „Концерн Стірол”, м. Горлівка).

Для дослідження трикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ було запропоновано використовувати комплекс сучасних методів аналізу багатоконпонентних систем: термодинамічний, фізико-хімічний, математичний. Вихідні термодинамічні дані розраховано за допомогою відомих методик. Обробка результатів досліджень, оцінка температур і складів евтектик бінарних і потрійних перерізів системи, а також розрахунок її геометро-топологічних характеристик здійснювалися за допомогою спеціально розроблених комп'ютерних програм.

Визначення фазового складу продуктів випалу і продуктів гідратації отриманих цементів проводилося за допомогою сучасних фізико-хімічних методів аналізу: петрографічного (поля-

ризаційний мікроскоп МІН-8), рентгенофазового (ДРОН-3М) диференційно-термічного (дери- ватограф Q – 1500 Д системи F.Paulik - J.Paulik - L.Erdey).

Фізико-механічні випробування цементів проводилися відповідно до методики малих зра- зків М.І. Стрелкова, а оптимальні склади цементу випробовували відповідно до ДСТ 310.1-96 – 310.4-96. Термічні, термомеханічні та теплофізичні властивості барійвмісних глиноземних це- ментів і бетонів на їх основі визначались за стандартними методиками.

Математична обробка даних для побудови діаграми “склад-властивість” з метою оптимі- зації складу цементу та фракційного складу заповнювача для бетонів здійснювалась з викорис- танням симплекс-гратчастого методу планування експерименту, коефіцієнт масового поглинан- ня гама-випромінювання визначався у відповідності з формулою :

$$I = I_0 e^{-\mu\rho x}$$

де I , I_0 – інтенсивність падаючого випромінювання і інтенсивність випромінювання, яке проходить крізь матеріал щільністю ρ і товщиною x ; μ – коефіцієнт масового поглинання.

У третьому розділі досліджено будову трикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в обла- сті субсолідуса. Проведенню математичного аналізу передували розрахунки термодинамічних даних для бінарних і потрійних сполук системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Для розрахунку стандартної ентальпії утворення ΔH_{298}^0 автором була запропонована методика, що враховує середню грам- атомну ентальпію утворення сполук, які входять до складу системи.

За допомогою запропонованої методики були розраховані ентальпії утворення потрійних сполук системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Стандартні ентропії S_{298}^0 і коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури $C_p = f(T)$ були розраховані за допомогою стандартних методик.

Дані розрахунків дозволили провести термодинамічний аналіз взаємних твердофазних ре- акцій у системі $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ з метою встановлення стабільних пар співіснуючих фаз.

Внаслідок проведених теоретичних досліджень визначено, що при температурі $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в трикомпонентній системі $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ співіснують фази, які обумовлюють існування таких конод: $\text{CaO}-\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$, $\text{CaO}-\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7-\text{CaBa}_3\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{CaBa}_3\text{Al}_2\text{O}_7-\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{CaO}-\text{CaBa}_3\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{CaBa}_3\text{Al}_2\text{O}_7-\text{BaAl}_2\text{O}_4$, $\text{CaO}-\text{BaAl}_2\text{O}_4$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4-\text{CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$, $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}-\text{CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}-\text{CaAl}_4\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}-\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CaAl}_4\text{O}_7$, $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Співіснування фаз доведене як теоретичними розрахунками, так і за допомогою експерименту.

Було здійснено триангуляцію системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ з урахуванням фаз, стабільних при температурі $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1). У зв'язку з тим, що існування в системі сполуки $\text{CaBaAl}_4\text{O}_8$ нами підтверджено не було, тому вона при дослідженнях не враховувалась. Встановлено, що система при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ розбивається на 15 елементарних трикутників; визначено геометро-топологічну ха- рактеристику системи в повному обсязі (табл. 1) і побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2).

В результаті геометро-топологічного аналізу системи встановлено, що область, найбільш придатна для одержання поліфункціональних в'язучих матеріалів спеціального призначення обмежена сполуками BaAl_2O_4 , CaAl_2O_4 і $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$.

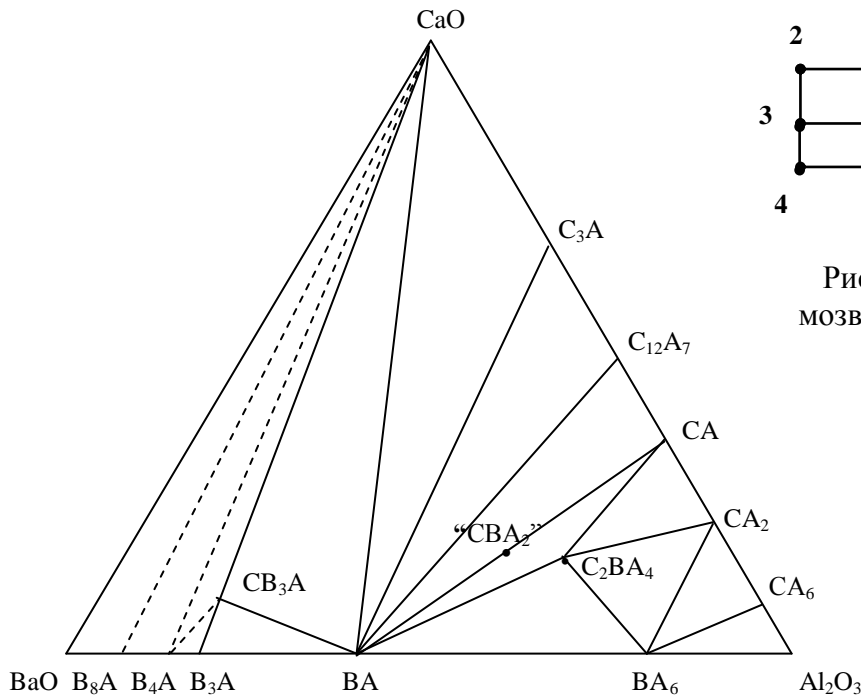


Рис. 1. – Субсолідусна будова діаграми стану системи CaO–BaO–Al₂O₃

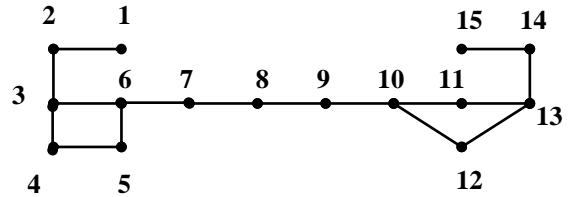


Рис. 2. – Топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників системи CaO–BaO–Al₂O₃

Таблиця 1

Геометро-топологічна характеристика фаз системи CaO–BaO–Al₂O₃

Сполука	У скількох трикутниках присутня	Зі скількома фазами співіснує	Площа існування, S _i : 1000, ‰	Імовірність існування, ω, ‰
CaO	5	6	598	0,199
BaO	1	2	74	0,025
Al ₂ O ₃	1	2	16	0,005
BaAl ₂ O ₄	7	8	701	0,234
BaAl ₁₂ O ₁₉	4	5	147	0,049
Ba ₃ Al ₂ O ₆	2	3	32	0,011
Ba ₄ Al ₂ O ₇	3	4	113	0,038
Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	2	3	139	0,046
CaAl ₂ O ₄	3	4	141	0,047
CaAl ₄ O ₇	3	4	96	0,032
CaAl ₁₂ O ₁₉	2	3	42	0,014
Ca ₃ Al ₂ O ₆	2	3	308	0,103
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	2	3	160	0,053
Ca ₂ BaAl ₈ O ₁₅	4	4	168	0,056
CaBa ₃ Al ₂ O ₇	4	4	265	0,088
Сума	-	-	3000	1,000
Максимум	7	8	701	0,234
Мінімум	2	3	32	0,011

У четвертому розділі представлені результати розробки технології одержання барійвмісних глиноземних цементів спеціального призначення на основі композицій трикомпонентної системи CaO–BaO–Al₂O₃.

Було проведено оцінку температур плавлення і складів евтектик для бінарних і потрійного перерізів псевдосистеми $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{--CaAl}_2\text{O}_4\text{--Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$ системи $\text{CaO--BaO--Al}_2\text{O}_3$ та визначено, що композиції перерізів обраної області можуть бути використані в теплових агрегатах с температурою служби понад 1400°C .

Базуючись на розрахунках та експериментальних дослідженнях, виявлені умови прояву потрійними сполуками системи $\text{CaO--BaO--Al}_2\text{O}_3$ в'язучих властивостей. Встановлено, що сполука $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$ виявляє в'язучі властивості в нормальних умовах тверднення і має міцність до 42 МПа після 28 діб тверднення. Сполука $\text{CaBa}_3\text{Al}_2\text{O}_7$ проявляє слабкі в'язучі властивості (до 3 МПа) через інтенсивну взаємодію з водою. Одержані дані погоджуються з кристалохімічною будовою трикомпонентних сполук.

З метою визначення фізико-механічних і технічних властивостей цементів на основі композицій потрійного перерізу $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{--CaAl}_2\text{O}_4\text{--Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$ було синтезовано ряд складів. Хімічний склад, а також фізико-механічні та технічні властивості розроблених матеріалів наведено в табл. 2.

В результаті проведених випробувань встановлено, що отримані цементи є високоміцними: міцність на стиск 49-64 МПа, швидкосхоплюючимися – початок тужавіння 25-55 хв., кінець 1 год. 20 хв. – 1 год. 55 хв.; швидкотверднучими – міцність на стиск через 3 доби тверднення 32-42 МПа; в'язучими повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,25-0,42; які мають вогнетривкість до 1700°C і високий коефіцієнт масового поглинання до $206,6\text{ см}^2/\text{г}$. Найбільш перспективним, на наш погляд, є склад № 4, який характеризується високою міцністю на стиск 64 МПа, термінами тужавіння: початок 55 хв., кінець 1 год. 45 хв., водоцементним відношенням 0,34; вогнетривкістю 1590°C , однак, коефіцієнт масового поглинання складає $136,0\text{ см}^2/\text{г}$. Тому, з точки зору захисних властивостей від радіаційного випромінювання, найбільш оптимальним є склад № 8, який характеризується міцністю на стиск 58 МПа, вогнетривкістю 1610°C , термінами тужавіння: початок 35 хв., кінець 1 год. 30 хв., водоцементним відношенням 0,35, високим коефіцієнтом масового поглинання $183,4\text{ см}^2/\text{г}$.

В результаті випробувань розроблених цементів в ХНУ ім. В.Н. Каразіна встановлено, що після опромінювання зразків на лінійному прискорювачі в імпульсному режимі прямого опромінення електронами та гама-квантами до поглиненої дози $1,6 \cdot 10^6$ Гр спостерігається ефект зміцнення матеріалу на 10-20 % в залежності від фазового складу.

З використанням методів фізико-хімічного аналізу було досліджено фази клінкеру цементу оптимального складу. Встановлено, що основними фазами досліджуваного барійвмісного глиноземного цементу є кальцієвий і барієвий моноалюмінати, а також потрійна сполука – дікальцієвий тетраалюмінат барію – $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$.

Із залученням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу досліджено процеси фазоутворення цементів у сировинній суміші, що містить вуглекислий кальцій, вуглекислий барій і оксид алюмінію. Змінними факторами була температура ($900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500^\circ\text{C}$) та ізотермічна витримка (15, 30, 60, 180 хв.). Встановлено, що реакції взаємодії оксидів кальцію і барію з оксидом алюмінію з помітною швидкістю починають протікати вже при 1000°C і практично закінчуються при 1300°C і 60 хв. витримки.

Таблиця 2

Фізико-механічні та технічні властивості баріймісних вогнетривких цементів

№ п/п	Хімічний склад, мас. %			В/Ц	Термін тужавіння, год.- хв.		Міцність на стиск, МПа, у віці				μ, см ² /г	Вогне- тривкість, °С
	BaO	CaO	Al ₂ O ₃		початок	кінець	1 доба	3 доби	7 діб	28 діб		
1.	60,06	-	39,94	0,33	0-30	1-25	26	38	51	57	206,6	1700
2.	-	35,48	64,52	0,37	0-45	1-50	21	37	48	51	65,4	1500
3.	22,77	16,66	60,57	0,26	0-30	1-30	18	33	46	50	113,8	1350
4.	30,03	17,74	52,23	0,34	0-55	1-45	25	42	53	64	136,0	1590
5.	41,42	8,33	50,25	0,42	0-55	1-55	24	36	46	54	160,2	1520
6.	11,39	26,07	62,54	0,38	0-50	1-55	22	38	49	53	89,6	1420
7.	45,05	8,87	46,08	0,40	0-45	1-35	26	39	47	56	171,3	1640
8.	50,74	4,16	45,10	0,35	0-35	1-30	24	36	52	58	183,4	1610
9.	15,02	26,61	58,37	0,35	0-50	1-30	20	36	47	53	100,7	1540
10.	32,10	12,49	55,41	0,36	0-50	1-30	18	38	46	50	137,0	1435
11.	5,69	30,77	63,54	0,37	0-45	1-40	20	39	48	52	77,5	1460
12.	17,08	21,36	61,56	0,36	0-40	1-45	21	37	50	55	101,7	1385
13.	35,72	13,03	51,25	0,29	0-35	1-20	25	36	49	54	148,1	1545
14.	20,71	21,90	57,39	0,27	0-30	1-30	19	32	44	49	112,8	1495
15.	26,41	17,20	56,39	0,25	0-25	1-25	20	34	48	51	124,9	1460

Для всіх значень температур залежність $I = f(\tau)$ є лінійною, що свідчить про перевагу дифузійного характеру взаємодії оксидів. В початковий період протікання процесу швидкість лімітується хімічною взаємодією компонентів сировинної суміші на границі розподілу фаз і тільки після утворення безперервного шару продуктів твердофазних реакцій швидкість процесу визначається дифузійним характером (рис. 3).

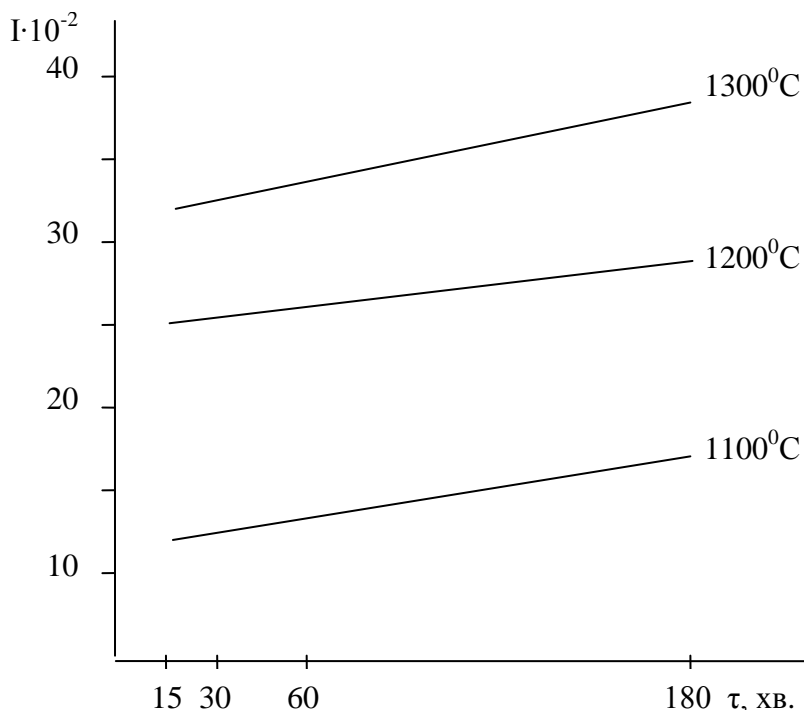


Рис. 3. – Залежність швидкості реакції від температури та часу витримки.

Визначено константу швидкості реакції фазоутворення:

$$K = 199,5 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-21,37/RT}$$

Встановлено, що процеси фазоутворення в досліджуваній системі CaO–BaO–Al₂O₃ відбуваються за рахунок реакцій у твердій фазі, швидкість яких задовільно описується рівнянням Гінстлінга – Броунштейна. Проведеними дослідженнями цементів, випалених при різних температурах і часі витримки доведено, що фазою, яка первинно утворюється в сировинних сумішах, що містять вуглекислий кальцій, вуглекислий барій і

оксид алюмінію, є сполука BaAl₂O₄, а пізніше утворюється дікальцієвий тетраалюмінат барію.

За допомогою комплексу методів фізико-хімічного аналізу було досліджено продукти гідратації барійвмісного глиноземного цементу. Встановлено, що гідратація досліджуваного цементу протікає згідно до гідратації окремих фаз, що входять до складу клінкеру, склад гідратованого барійвмісного глиноземного цементу за даними фізико-хімічного аналізу представляє складний конгломерат гідратних новоутворень алюмінатів кальцію і барію. Саме таке їх поєднання і забезпечує високі міцнісні характеристики затверділому цементному каменю.

У зв'язку з необхідністю створення нових ресурсощадних технологій було досліджено барійвмісні відходи виробництва амінокапронової кислоти та кальційвмісні відходи водоочиснення, які за своїм хімічним складом можуть бути використані як вихідні сировинні матеріали для виробництва спеціальних цементів поліфункціонального призначення. Отримані з використанням відходів цементу характеризуються термінами тужавіння: початок 45-55 хв., кінець 1 год. 30 хв. – 1 год. 45 хв., міцністю на стиск у віці 28 діб тверднення 52-63 МПа. Розроблена технологія одержання барійвмісних глиноземних цементів на основі відходів хімічної промисловості є ресурсощадною, впровадження якої дозволить значно поліпшити екологічну ситуацію в промислових регіонах України, заощадити дорогі і дефіцитні сировинні матеріали, що дозволить істотно знизити собівартість готової продукції без додаткових витрат.

У п'ятому розділі наведено результати одержання і дослідження композиційних матеріалів спеціального призначення на основі вогнетривкого барійвмісного глиноземного цементу.

Для одержання захисного бетону високої міцності, щільності та однорідності, було проведено підбір оптимального гранулометричного складу заповнювача – електроплавленого корунду. Оптимізація кількісного співвідношення суміжних фракцій заповнювача виконувалась за допомогою симплекс-гатчастого методу планування експерименту. Основні фізико-механічні та технічні властивості отриманих бетонів наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Фізико-механічні та технічні властивості бетонів

Показники	Бетон на цементі складу № 4	Бетон на цементі складу № 8
Міцність на стиск, у віці 28 діб, МПа	60	56
Термостійкість, кількість теплотзмін, 850 °С – повітря	> 20	
1300 °С – повітря	> 20	
Ступінь розміцнення в інтервалі температур 20 – 1300 °С, %	3,00 – 13,67	1,43 – 16,43
Вогнетривкість, °С	1780 – 2000	
Температура початку деформації під навантаженням, °С:		
2 %	1370	
0,6 %		1310

В результаті проведених досліджень встановлено, що термомеханічні властивості розроблених бетонів задовольняють вимогам, які ставляться до вогнетривких та жаростійких матеріалів з захисними властивостями, тому при перепаді температур по товщині бетону в ньому не будуть виникати високі внутрішні напруги розширення у зовнішній зоні.

Було проведено петрографічні дослідження спеціального бетону. Встановлено, що контакти зерен заповнювача зі зв'язуючою масою в більшості випадків щільні. Зустрічаються рідкі тріщини на контактні зерен заповнювача зі зв'язкою шириною 7-23, максимум 40 мкм (рис. 4).

Промислові випробування розроблених бетонів були проведені на установці ЕЛУС Інституту високих технологій ХНУ ім. В.Н. Каразіна для захисту від радіаційного впливу. Встановлено, що зразок бетону забезпечує необхідний рівень захисту при гранично жорстких технологічних умовах роботи прискорювача, зберігаючи необхідні механічні властивості.

Випробування бетонних зразків в ТОВ „Кермет-У” на лабораторній установці „Кобальт” довели, що розроблені бетони є радіаційностійкими і можуть бути рекомендовані в якості захисних матеріалів. Експлуатаційні випробування в ТПК „Примекс” (м. Запоріжжя) підтвердили, що в експериментальному тиглі на основі вогнетривких бетонів оптимальних складів не виявлено слідів корозійного впливу на матеріал і не визначена дифузія забарвлюючих оксидів і шкі



Рис. 4. – Загальна мікроструктура бетону
(збільшення $\times 28,8$)

- 1 – корунд плавлений з характерною спайністю;
2 – зв'язуюча маса (залишки цементу + гідратні форми); 3 – пори

дливих домішок із тиглю в склад фрити. Таким чином доведено, що за експлуатаційними показниками бетонні зразки не поступаються кращим імпортованим аналогам і можуть бути рекомендовані для виготовлення конструкційних виробів, які застосовуються при одночасному впливі підвищених температур і гама-квантів.

У додатках наведено технічні умови і технологічний регламент та акти випуску експериментальних партій барійвмісного вогнетривкого цементу та бетону на його основі, акти випробувань розроблених матеріалів, акт впровадження захисних бетонів, висновок санітарної експертизи про

безпеку використання отриманих цементів, комп'ютерні програми для розрахунку „складовластивість”.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичну задачу одержання вогнетривких барійвмісних глиноземних цементів на основі композицій системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ поліфункціонального призначення. За результатами проведених досліджень зроблено наступні висновки:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість одержання нового класу барійвмісних глиноземних цементів на основі композицій системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ із сировинної суміші, що складається з вуглекислого барію, крейди і глинозему. Отримані цементы характеризуються високими показниками: міцність на стиск через 28 діб тверднення до 64 МПа, є швидкосхоплюючимися – початок схоплювання 25-55 хв., кінець 1 год. 20 хв. – 1 год. 55 хв.; швидкотверднучими – міцність на стиск через 3 доби тверднення досягає 42 МПа; в'язучими повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,25-0,42; які мають вогнетривкість до 1700 °С і високий коефіцієнт масового поглинання гама-квантів до 206,6 см²/г. В результаті випробувань розроблених цементів в ХНУ ім. В.Н. Каразіна встановлено, що після опромінювання зразків на лінійному прискорювачі в імпульсному режимі прямого опромінення електронами та гама-квантами до поглиненої дози $1,6 \cdot 10^6$ Гр спостерігається ефект зміцнення матеріалу на 10-20 % в залежності від фазового складу.

2. Розраховано вихідні термодинамічні константи потрійних сполук системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, відсутні в довідковій літературі, і сформовано скориговану термодинамічну базу даних алюмінатів кальцію і барію, які входять до складу системи. Отримано нові наукові результати про субсолідусну будову системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ та здійснено її тріангуляцію при температурі 1400 °С; надано теоретичну оцінку спрямованості протікання взаємних реакцій та експеримен-

тально встановлено пари співіснуючих фаз, стабільних при зазначеній температурі і наведено геометро-топологічну характеристику системи. Встановлено, що система розбивається на 15 елементарних трикутників, які значно відрізняються між собою за геометричними показниками.

3. Визначено перспективну з точки зору наявності комплексу високих експлуатаційних властивостей область $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$ системи $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ та одержано на її основі поліфункціональні в'язучі матеріали.

4. Синтезовано потрійні сполуки системи $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ та визначено їх гідравлічну активність. Встановлено, що значну гідравлічну активність має потрійна сполука $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$, а сполука $\text{CaBa}_3\text{Al}_2\text{O}_7$ проявляє слабкі в'язучі властивості через інтенсивну взаємодію з водою.

5. Розглянуто особливості протікання процесів фазоутворення в сировинній суміші, що складається з вуглекислого кальцію, вуглекислого барію і оксиду алюмінію. Визначено, що твердофазові реакції починають протікати з помітною швидкістю вже при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$ і цілком завершуються при температурі $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Первинним продуктом синтезу в зазначеній сировинній суміші є подвійна сполука BaAl_2O_4 , а пізніше утворюється дікальцієвий тетраалюмінат барію. Отримані дані підтверджено рентгенофазовими дослідженнями.

6. Вивчено особливості процесів гідратації вогнетривкого барійвмісного глиноземного цементу і встановлено, що основними продуктами гідратації є сукупність гідроалюмінатів кальцію та барію, саме їх поєднання і визначає властивості цементного каменю.

7. Створено ресурсощадну технологію одержання барійвмісного глиноземного цементу з використанням відходів хімічної промисловості; розроблено технічні умови і технологічний регламент та випущено дослідно-промислово партію цементу в умовах Харківського дослідного цементного заводу.

8. Розроблено нові склади вогнетривких бетонів з високими фізико-механічними і технічними властивостями: міцність на стиск через 28 діб тверднення – $56\text{-}60\text{ МПа}$ в залежності від складу цементу; вогнетривкість понад $1780\text{ }^\circ\text{C}$, ступінь розміцнення в інтервалі температур $20\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$ до $16,5\%$, термостійкість понад 20 теплоступнів.

9. Випробуваннями, проведеними в ХНУ ім. В.Н. Каразіна, доведено, що бетонний конструктивний елемент експлуатується на установці ЕЛІУС Інституту високих технологій для захисту від радіаційного впливу та забезпечує необхідний рівень захисту при гранично жорстких технологічних умовах роботи прискорювача, зберігаючи необхідні механічні властивості. Випробування бетонних зразків в ТОВ „Кермет-У” на лабораторній установці „Кобальт” довели, що розроблені бетони є радіаційностійкими і можуть бути рекомендовані як захисні матеріали. В рамках експлуатаційних випробувань в ТПК “Примекс” (м. Запоріжжя) була виготовлена експериментальна партія тиглів для плавки емалей на основі вогнетривких бетонів оптимальних складів. Доведено, що в експериментальному тиглі не виявлено слідів корозійного впливу на матеріал і не визначена дифузія забарвлюючих оксидів і шкідливих домішок із тиглю в склад фрити.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки, що наведені в дисертаційній роботі,

використовуються в навчальному процесі НТУ “ХПІ” при викладанні дисциплін “Основи технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів”, “Фізична хімія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів”, “Виробництво теплоізоляційних та радіаційностійких матеріалів” та при виконанні дипломних науково-дослідних робіт.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Тараненкова В.В., Буличова О.В. Застосування ПЕОМ для планування експерименту при дослідженні діаграм “склад-властивість” // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Сборник научных трудов «Химия, химическая технология и экология». – Харьков: ХГПУ, 2000. – Вып. 105. – С. 25-28.

Здобувачем розраховано за допомогою ПЕОМ коефіцієнт масового поглинання для складів перерізу $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ системи $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ та наведено результати фізико-механічних випробувань цементів на основі цього перерізу.

2. Кожанова А.Н., Тараненкова В.В., Булычева О.В. Термодинамическая оценка взаимных реакций в системе CaO-BaO-SiO_2 . // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Тематичний збірник наукових праць. „Фізико-хімічні проблеми керамічного матеріалознавства”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2001. – Вип. 19. – С. 55-60.

Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки сполук кальцію та барію, що дозволило провести повну розбивку трикомпонентної барійвмісної системи.

3. Булычева О.В., Шабанова Г.Н., Кожанова А.Н., Тараненкова В.В. Оценка температур и составов эвтектик в сечении $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ системы $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Тематичний збірник наукових праць. „Фізико-хімічні проблеми керамічного матеріалознавства”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2001. – Вип. 20. – С. 14-17.

Здобувачем дано оцінку температур і складів евтектик перерізу $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ системи $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ з точки зору одержання вогнетривких цементів.

4. Шабанова Г.Н., Кожанова А.Н., Пилипенко С.Н., Булычева О.В., Христич Е.В., Романова В.В. Получение специальных цементов на основе мела Белогорского месторождения (Крым). // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Збірник наукових праць. Тематичний випуск „Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2001. – Вип. 23. – Т. 2. – С. 23-26.

Здобувачем отримано цементи спеціального призначення з використанням в якості сировини крейди Білогорського родовища.

5. Тараненкова В.В., Кожанова А.Н., Булычева О.В. Жаростойкий цемент на основе тройного соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$. // Сборник научных трудов ОАО “УкрНИИО им. А.С. Бережного”. – Харьков: Каравелла, 2001. - № 101. – С. 113-119.

Здобувачем проведено термодинамічні дослідження потрійної сполуки $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ та одержано на його основі жаростійкий цемент.

6. Булычева О.В., Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Романова В.В. Барийсодержащие жаростойкие цементы на основе отходов производства аминокaproновой кислоты. // Вісник Наці-

онального технічного університету “ХПІ”. – Збірник наукових праць. Тематичний випуск „Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2002. – № 9. – Т. 2. – С. 15-18.

Здобувачем отримано жаростійкі в’язучі матеріали на основі алюмінатів барію та кальцію з використанням відходів хімічної промисловості.

7. Шабанова Г.Н., Булычева О.В., Христюк Е.В. Механизм фазообразования огнеупорных барийсодержащих цементов на основе композиций системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2002. – № 102. – С. 85-90.

Здобувачем проведено кінетичні дослідження в системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та розглянуто механізм фазоутворення клінкеру вогнетривкого цементу.

8. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Булычева О.В., Бакшеев Д.В. Исследование возможности использования отходов производства лигатур для получения шлакоглиноземистых цементов. // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. – Київ: Аспект, 2002. – № 2. – С. 20-21.

Здобувачем розроблено шлакоглиноземні цементні і застосуванням в якості сировини відходів виробництва лігатур.

9. Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Быканов С.Н., Тараненкова В.В., Романова В.В. Особенности процессов фазообразования клинкера на основе алюминатов и ферритов бария системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология, 2003. – № 5. – С. 67-70.

Здобувачем проведено кінетичні дослідження в системі, яка містить алюмінати барію, та розглянуто особливості фазоутворення клінкеру на основі алюмінатів та феритів барію.

10. Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Лобяк Т.С., Свицерский В.А. Жаростойкие цементы на основе композиций системы $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$. // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2003. – № 103. – С. 72-75.

Здобувачем наведено фізико-механічні властивості жаростійких цементів на основі композицій системи $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$.

11. Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Тараненкова В.В. Кинетические исследования в системе $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$. // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2004. – № 104. – С. 107-113.

Здобувачем розглянуто особливості фазоутворення клінкеру на основі алюмінатів барію та кальцію в системі $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$.

12. Миргород О.В., Шабанова Г.М., Тараненкова В.В., Житанер К.А. Вогнетривкі бетони на основі цементів системи $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$. // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Збірник наукових праць. Тематичний випуск „Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. – № 34. – С. 7-10.

Здобувачем досліджено вогнетривкі властивості бетонів на основі цементів оптимального перерізу $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ системи $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$.

13. Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Тараненкова В.В., Корогодская А.Н., Дейнека В.В. Термодинамические свойства двойных и тройных соединений системы $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$. // Огнеупоры и техническая керамика. – Москва: Меттекс, 2005. – № 1. – С. 2-6.

Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки в системі $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, що дозволило виконати повну розбивку системи на елементарні трикутники з урахуванням усіх фаз.

14. Шабанова Г.Н., Гладких В.Н., Цапко Н.С., Логвинков С.М., Корогодская А.Н., Миргород О.В. Термодинамическая стабильность многофазных комбинаций в системе $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология, 2006. – № 2. – С. 50-54.

Здобувачем розраховано термодинамічні константи в системі $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ та розглянуто стабільність багатofазних комбінацій, що дозволило здійснити тетраедрацію системи.

15. Миргород О.В., Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Тараненкова В.В., Рыщенко Т.Д. Разработка огнеупорных бетонов на основе барийсодержащего глиноземистого цемента. // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2006. – № 106. – С. 78-82.

Здобувачем розглянуто вогнетривкі властивості бетонів, отриманих на основі барійвміщуючих глиноземних цементів оптимального складу системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

16. Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Корогодская А.Н., Миргород О.В., Быканов С.Н., Проскурня Е.М., Васютин Ф.А., Соловей В.Н. Термодинамические исследования алюминатов бария // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Збірник наукових праць. Тематичний випуск „Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2007. – № 27. – С. 158-166.

Здобувачем проведені розрахунки стандартних термодинамічних констант для алюмініатів барію.

17. Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Тараненкова В.В., Буличова О.В., Христич О.В., Романовський О.Г. // Деклараційний патент України на винахід „В’язуче”. - № 56049 А, С 04 В 7/22. – Заявл. 19.09.2002; Опубл. 15.04.2003; Бюл. № 4. – 4 с.

Здобувачем розроблено склади і проведено фізико-механічні випробування вогнетривкого радіаційностійкого цементу.

18. Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Тараненкова В.В., Миргород О.В., Христич Е.В. Ресурсосберегающая технология получения барийсодержащего цемента на основе композиций системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$. // Вестник БелГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: БГТУ, 2003. – № 5. – Ч. 2. – С. 262-265.

Здобувачем проведено випробування цементів, одержаних на основі композицій системи, яка містить сполуки кальцію та барію з використанням відходів хімічної промисловості.

19. Тараненкова В.В., Проскурня Е.М., Ткаченко О.М., Булычева О.В. Жаростойкие вяжущие на основе композиций системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции “Эффективные огнеупоры на рубеже XXI столетия” 25-26 апреля 2000 г. – Харьков: Каравелла, 2000. – С. 40.

Здобувачем розглянуті вогнетривкі властивості спеціальних цементів, отриманих на основі композицій системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

20. Кожанова А.Н., Тараненкова В.В., Булычева О.В. Физико-механические и технические свойства вяжущего на основе соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$. // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” 24-25 апреля 2001 г. – Харьков: Каравелла, 2001. – С. 31-32.

Здобувачем проведено дослідження основних властивостей цементу, отриманого на основі потрійної барійкальційвмісної сполуки.

21. Кожанова А.Н., Булычева О.В., Шабанова Г.Н. Использование отходов химической промышленности для производства вяжущих материалов специального назначения. // Збірник доповідей XI наукової конференції аспірантів та студентів “Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів” 16-18 квітня 2001 р. – Донецьк, 2001. – Т. 1. – С. 75-76.

Здобувачем отримано цементи спеціального призначення з використанням в якості сировини барійвмісних токсичних відходів.

22. Шабанова Г.Н., Булычева О.В., Ткачева З.И. Процессы минералообразования клинкера огнеупорного барийсодержащего цемента. // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” 24-25 апреля 2002 г. – Харьков: Каравелла, 2002. – С. 25-26.

Здобувачем розглянуто процеси мінералоутворення клінкеру вогнетривкого цементу на основі композицій системи $CaO-BaO-Al_2O_3$.

23. Миргород О.В., Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В. Специальные цементы на основе бинарных и тройных соединений системы $CaO-BaO-Al_2O_3$. // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” 23-24 апреля 2003 г. – Харьков: Каравелла, 2003. – С. 26-27.

Здобувачем отримані цементи спеціального призначення на основі подвійних і потрійних сполук системи $CaO-BaO-Al_2O_3$.

24. Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Быканов С.Н., Романова В.В. Процессы фазообразования цементов на основе алюминатов и ферритов бария системы $BaO-Fe_2O_3-Al_2O_3$. // Збірник тез доповідей науково-технічної конференції „Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів” 6-9 жовтня 2003 р. – Дніпропетровськ: Інком центр, 2003. – С. 20-21.

Здобувачем розглянуто процеси фазоутворення цементів на основі алюмінатів і феритів барію.

25. Миргород О.В., Шабанова Г.Н., Ткачева З.И., Христич Е.В. Процессы фазообразования в системе $CaO-BaO-Al_2O_3$. // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” 7-8 апреля 2004 г. – Харьков: Каравелла, 2004. – С. 26-27.

Здобувачем проведено дослідження процесів фазоутворення в системі $CaO-BaO-Al_2O_3$.

26. Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Цапко Н.С., Тараненкова В.В., Дейнека В.В. К вопросу об огнеупорных свойствах бетонов на основе барийсодержащих глиноземистых цементов. //

Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” 26-27 апреля 2006 г. – Харьков: Каравелла, 2006. – С. 48-49.

Здобувачем досліджено вогнетривкі властивості бетонів на основі барійвміщуючих глиноземних цементів системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

27. Козачок К.А., Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Тараненкова В.В. Термодинамический метод исследования соединений системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. // Збірник тез доповідей I Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених 27-29 квітня 2006 р. – Київ, 2006. – С. 52.

Здобувачем проведено термодинамічні дослідження подвійних і потрійних сполук системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

28. Шабанова Г.Н., Гапонова Е.А., Вернигора Н.К., Цапко Н.С., Миргород О.В., Шабанова М.М. Получение вяжущих материалов на основе отходов очистки сточных вод. // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: Сборник докладов Международной научно-практической конференции 18-19 сентября 2007 г. – Белгород: БГТУ, 2007. – Ч. 2. – С. 308-311.

Здобувачем досліджено можливість використання відходів очистки стічних вод ВАТ „Концерн Стірол” для одержання вогнетривкого цементу.

АНОТАЦІЯ

Миргород О.В. – Цемент поліфункціонального призначення на основі композицій системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”, Дніпропетровськ, 2008.

Дисертація присвячена питанням розробки та одержання на основі сполук трикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ барійвмісних глиноземних цементів поліфункціонального призначення, які можуть бути використані для створення високоміцних вогнетривких захисних бетонів. Отриманню спеціальних цементів передувало теоретичне дослідження трикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Здійснено тріангуляцію системи при передбачуваній температурі синтезу 1400 °С. Ґрунтуючись на проведених теоретичних дослідженнях, одержано високоміцні (міцність на стиск до 64 МПа), вогнетривкі (вогнетривкість до 1700 °С), захисні цементи (розрахунковий коефіцієнт масового поглинання до 206,6 см²/г). Створено ресурсоощадну технологію одержання вогнетривких барійвмісних глиноземних цементів на основі відходів хімічної промисловості. Захисні бетони, отримані на основі розробленого цементу, характеризуються високою міцністю (межа міцності на стиск до 60 МПа), вогнетривкістю понад 1780 °С, низьким ступенем розміцнення в інтервалі температур 20-1300 °С (до 16,5 %), термостійкістю понад 20 теплостійкості.

Ключові слова: трикомпонентна система, тріангуляція, фазоутворення, вогнетривкість, цемент, гідратация, бетон.

АННОТАЦИЯ

Миргород О.В. – Цемент полифункционального назначения на основе композиций системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Государственное высшее учебное заведение “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепр-пропетровск, 2008.

Диссертация посвящена вопросам разработки и получения высокопрочных огнеупорных барийсодержащих глиноземистых цементов на основе композиций системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ из сырьевой смеси, состоящей из углекислого бария, мела и глинозема марки Г-00. Полученные цементы характеризуются высокими прочностными показателями: прочность на сжатие до 64 МПа после 28 суток твердения, являются быстросхватывающимися – начало схватывания 25-55 мин., конец 1 ч 20 мин. – 1 ч 55 мин.; быстротвердеющими – прочность на сжатие через 3 суток твердения до 42 МПа; воздушными вяжущими с водоцементным отношением 0,25-0,42; с огнеупорностью до 1700 °С, высоким коэффициентом массового поглощения гамма-излучения до 206,6 см²/г. В результате испытаний разработанных цементов в ХНУ им. В.Н. Каразина установлено, что после облучения образцов на линейном ускорителе в импульсном режиме прямого облучения электронами и высокоэнергетичными гамма-квантами до поглощенной дозы $1,6 \cdot 10^6$ Гр наблюдается эффект упрочнения материала на 10-20 % в зависимости от фазового состава.

Рассчитаны исходные термодинамические константы тройных соединений системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, отсутствующие в справочной литературе, и создана термодинамическая база данных соединений, входящих в состав системы. Проведена полная триангуляция системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1400 °С с учетом всех фаз, стабильных при указанной температуре и дана их геометро-топологическая характеристика. Установлено, что данная система разбивается на 15 элементарных треугольников, которые значительно отличаются между собой по геометрическим показателям.

Установлены особенности протекания процессов фазообразования в сырьевой смеси, состоящей из углекислого кальция, углекислого бария и оксида алюминия. Выявлено, что твердофазовые реакции начинают протекать с заметной скоростью уже при температуре 1000 °С и полностью завершаются при температуре 1300 °С. Первичным продуктом синтеза в указанной сырьевой смеси является соединение BaAl_2O_4 , а позже образуется двухкальциевый тетраалюминат бария. Изучены процессы гидратации огнеупорного барийсодержащего цемента и установлено, что основными продуктами гидратации являются гидроалюминаты кальция и бария, сочетание которых и обеспечивает высокие прочностные характеристики затвердевшему цементному камню. Создана ресурсосберегающая технология получения барийсодержащего глиноземистого цемента с использованием в качестве исходных сырьевых материалов отходов химической промышленности; разработаны технические условия, технологический регламент и выпущена опытно-промышленная партия барийсодержащего глиноземистого цемента в условиях Харьковского опытного цементного завода.

Разработаны новые составы огнеупорных бетонов с высокой степенью защиты от гамма-излучения с использованием в качестве заполнителя электроплавленного корунда. Определены физико-механические и технические характеристики бетонов специального назначения: предел прочности при сжатии через 28 суток твердения 56-60 МПа, огнеупорность свыше 1780 °С, степень разупрочнения в интервале температур 20-1300 °С менее 16,5 %, термостойкость свыше 20 теплосмен. Испытаниями, проведенными в ХНУ им. Каразина на установке ЭЛИУС Института высоких технологий, доказано, что эксплуатируемый бетонный элемент обеспечивает необходимый уровень защиты при гранично жестких условиях работы ускорителя, сохраняя необходимые механические свойства. Испытаниями бетонных образцов, проведенными на базе лаборатории ООО “Кермет-У” доказано, что разработанные бетоны являются радиационно-стойкими и могут быть рекомендованы в качестве защитных материалов. В рамках эксплуатационных испытаний в ТПК “Примэкс” (г. Запорожье) была изготовлена экспериментальная партия тиглей для плавки эмалей на основе огнеупорных бетонов оптимальных составов и установлено, что в тигле не выявлено диффузии окрашивающих оксидов и вредных примесей из тигля в состав фритты.

Таким образом, по эксплуатационным характеристикам бетонные образцы не уступают лучшим импортным аналогам и могут быть рекомендованы для изготовления конструкционных изделий, применяемых при одновременном действии повышенных температур и γ -излучения.

Ключевые слова: трехкомпонентная система, триангуляция, фазообразование, огнеупорность, цемент, гидратация, бетон.

ANNOTATION

Mirgorod O.V. – Polyfunctional cement on the basis of compositions of the CaO–BaO–Al₂O₃ system. – The manuscript.

The thesis of a candidate's degree of technical sciences by speciality 05.17.11 – technology of high-melting non-metallic materials. – Government Higher Educational Institution “The Ukrainian Government Chemical-Engineering University”, Dnipropetrovs'k, 2008.

The thesis focuses on the development and receiving on the basis of the ternary CaO–BaO–Al₂O₃ system of polyfunctional barium-containing calcium aluminate cements, which can be used to create high protective refractory concretes. Theoretical study of the ternary CaO–BaO–Al₂O₃ system was preceded special cements receiving. Triangulation of the system near supposed synthesis temperature 1400 °C was made. On the basis of the theoretical studies high-strength (with ultimate strength up to 64 MPa), refractory (refractoriness until 1700 °C), protective cements (calculated mass absorption coefficient up to 206,6 cm²/g) were developed. An alternative technology for recovery of the refractory calcium aluminate cements based on the technological wastes was developed. Protective concretes, which were derived from the developed cement, have high-strength (with ultimate strength up to 60 MPa), refractoriness over 1780 °C, low softening between 20-1300 °C temperatures (less than 16,5 %), heat resistance over 20 heat changes.

Keywords: ternary system, triangulation, phase-formation, refractoriness, cement, hydration, concrete.

Підписано до друку 11.03.2008 р. Формат 60x84/16.
Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9
Гарнітура Times New Roman. Тираж 100 прим. Замовлення № 247

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16

