

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Гуренко Ірина Вікторівна

УДК 666.946

**СПЕЦІАЛЬНІ ЦЕМЕНТИ НА ОСНОВІ
СПОЛУК СИСТЕМИ $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 2003

Дисертацією є рукопис

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

Науковий керівник: кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Шабанова Галина Миколаївна, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут” докторант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор, Бакалін Юрій Іванович, Харківська державна академія міського господарства, професор кафедри технології будівельного виробництва та будівельних матеріалів;

кандидат технічних наук, доцент, Глухівський Владислав Вікторович, Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”, м. Київ, старший науковий співробітник кафедри хімічної технології композиційних матеріалів.

Провідна установа: Український державний хіміко-технологічний університет, кафедра хімічної технології в’язучих матеріалів, Міністерство освіти і науки України, м. Дніпропетровськ.

Захист відбудеться “20” листопада 2003 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Автореферат розісланий “14” жовтня 2003 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У зв'язку з інтенсивним розвитком ядерної енергії пріоритетним напрямком є вирішення проблеми захисту від іонізуючих випромінювань. З усіх видів випромінювання найбільшу проникаючу здатність мають гама – промені та нейтрони, для захисту від яких необхідно виготовляти спеціальну оболонку.

Для послаблення і поглинання змішаного гама – і нейтронного випромінювання використовуються різні суміші речовин з малою та великою атомною вагою, переважно, водню і металів. Однак, такий захист менш економічний, ніж захист із бетонів, які являють собою суміш елементів з малою і середньою атомною вагою. Бетони поєднують в собі такі властивості, як достатня міцність, задовільні теплофізичні та технологічні показники, що сприяє ефективному застосуванню даних конструктивних матеріалів для будівництва біологічного захисту.

Попередні дослідження показали доцільність застосування саме бетонів для захисту стаціонарних реакторів тому, оскільки ці матеріали мають достатню об'ємну вагу, що забезпечує поглинання гама – випромінювання, а наявність у цементному камені до 15 –20 мас. % зв'язаної води сприяє уповільненню нейтронних потоків. У систему бетонів закладено два основних радіаційно-деформативних компонента: заповнювач підчас опромінення розширюється, а цементний камінь – стискується. Структура цементного каменю після опромінення ущільнюється, пористість знижується. У більшості випадків захист виконується з бетону на основі портландцементу, в особливих випадках використовуються магнезіальні, глиноземні, гіпсоглиноземні цементи. Однак, зазначені цементи не мають достатньої стабільності експлуатаційних властивостей при підвищених температурах. У зв'язку з цим є актуальною проблема створення нових ефективних захисних матеріалів, що послабляють гамма-випромінювання при одночасному впливі підвищених температур. З огляду на це, становить інтерес система $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, до якої входять тугоплавкі оксиди BaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , які містять барій і залізо – елементи з великою атомною вагою, що ефективно послабляють гамма-випромінювання. Бінарні сполуки обраної системи, такі як Ba_2SiO_4 , Ba_3SiO_5 і $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ мають в'язучі властивості. Викладене вище дає потенційну можливість створення на основі композицій системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ нових високоміцних цементів, здатних забезпечити надійний захист при одночасній дії гамма-випромінювання та підвищених температур (до 1200°C).

У літературі нами не виявлена будова системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, що викликає труднощі при розробці нових захисних в'язучих матеріалів на основі барієвих сполук. Таким чином, становить інтерес теоретичне та екс-

периментальне дослідження субсолідної будови системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ розробка в'язучих матеріалів на основі її композицій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася в рамках науково-дослідної тематики кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХПІ” відповідно до наказу Міністерства освіти України № 37 від 13.02.97р. за темою М 5119 “Фізико-хімічні засоби та розробка нових ефективних цементів на основі сполук системи $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ для захисних споруд в ядерній енергетиці” (№ Д.Р.0197U001915), а також відповідно до Наказу ХДПУ № 6 – II від 04.01.2000р. за темою М 5130 “Наукові основи створення спеціальних в'язучих матеріалів з метою підвищення ефективності функціонування та радіоційної безпеки атомних енергетичних систем” (№ Д.Р.0100U001680).

Мета і задачі дослідження. Метою десертацийної роботи є розробка та одержання спеціальних цементів на основі композицій системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, що включають гідравлічно активні фази з високими показниками міцності і коефіцієнтом масового поглинення гамма-випромінювання, для створення радіаційностійких бетонів з високим ступенем захисту при одночасному впливі температур до 1200°C .

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- сформувані термодінамічну базу даних щодо феритів та силікатів барію, яка необхідна для проведення термодінамічного аналізу в системі $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$;
- надати термодінамічну оцінку взаємних реакцій у системі $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$;
- встановити експериментальним шляхом стабільні пари співіснуючих фаз;
- здійснити триангуляцію системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при передбачуваній температурі синтезу залізовміщуючого барійсилікатного цементу - 1200°C ;
- визначити перспективні області в системі $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, придатні для одержання жаростійких в'язучих матеріалів з комплексом заданих властивостей і розробити нові склади залізовміщуючих барійсилікатних цементів з високими показниками міцності і захисними властивостями;
- дослідити фазовий склад та структуру клінкеру, механізм фазоутворення залізовміщуючих барійсилікатних цементів;
- вивчити особливості процесів гідратації цементу на основі сполук системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$;
- розробити бетони на основі отриманих цементів і дослідити їх фізико-механічні і технічні властивості.

Об'єкт дослідження – система $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Предмет дослідження – визначення оптимальних областей у системі $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, придатних для одержання жаростійких в'язучих з ком-плексом заданих властивостей і розробка нових складів залізовміщуючих барійсилікатних цементів з високими показниками міцності і захисними властивостями.

Методи дослідження. Дослідження будови системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ виконувалось зі застосуванням сучасних методів вивчення багатоконпонентних систем: термодинамічного та геометро-топологічного. Визначення фазового складу клінкеру та продуктів гідратації відбувалось за допомогою фізико-хімічних методів аналізу: петрографічного, рентгенофазового, диференційно-термічного та методу інфрачервоної спектроскопії. Фізико-механічні властивості розроблених матеріалів визначали згідно з вимогами ДСТУ та міжнародних стандартів ISO.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше розраховано вихідні термодинамічні константи бінарних сполук системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, відсутні у довідковій літературі та проведена термодинамічна оцінка можливості протікання взаємних реакцій цієї системи. На основі проведених розрахунків здійснено триангуляцію системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при температурі $1200\text{ }^\circ\text{C}$ з урахуванням усіх стабільних фаз. Виявлено наступні пари співіснуючих фаз: $\text{Ba}_3\text{SiO}_5 - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$; $\text{Ba}_3\text{SiO}_5 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$; $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$; $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$; $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{BaFe}_2\text{O}_4$; $\text{BaSiO}_3 - \text{BaFe}_2\text{O}_4$; $\text{BaSiO}_3 - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{BaSiO}_3 - \text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$; $\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15} - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8 - \text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$; $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8 - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21} - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13} - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{BaSi}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{SiO}_2 - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, а також надано геометро-топологічну характеристику системи.

Вперше проведені теоретичні та експериментальні дослідження з факту існування потрійних сполук в системі, та розраховано їх вихідні термодинамічні константи.

Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість одержання радіаційностійких залізовміщуючих барійсилікатних цементів на основі композицій системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ із сировинної суміші, що складається з вуглекислого барію, залізовмісних відходів металургійної промисловості і піску, при температурі синтезу $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Проведено оцінку температур та складів евтектик в області $\text{BaO} - \text{BaSiO}_3 - \text{BaFe}_2\text{O}_4$, придатних для отримання в'язучих матеріалів з температурою служби до $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Виявлено особливості перебігу процесів фазоутворення і гідратації залізовміщуючого барійсилікатного цементу. Встановлено, що основними клінкерними мінералами розробленого цементу є дібарієвий силікат та дібарієвий ферит, які поєднують високу механічну міцність і високі захисні властивості.

Практичне значення одержаних результатів. На основі здійснених теоретичних досліджень будови системи $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, визначено оптимальну область складів, придатних для одержання барійвміщуючих цементів. Розроблено енерго- і ресурсозберігаючу технологію одержання залізовміщуючого барійсилікатного цементу, визначено його фізико-механічні та технічні властивості. Встановлено, що отримані матеріали є високоміцними, швидкозхоплюючими, швидкозтверднучими, гідравлічними в'язучими з високим коефіцієнтом масового поглинання гама-променів. На основі синтезованих цементів розроблено бетони з високими фізико-механічними і технічними властивостями. Випробування нового класу бетонів було проведено на прискорювачі електронів ЛУ-10 у Національному Науковому Центрі “Харківський фізико-технічний інститут” (ХФТИ), що підтверджено актом випробувань від 22.11.2000 р. Розроблені радіаційностійкі цементи і бетони на їх основі можуть бути рекомендовані як захисні матеріали при виготовленні екранів, конструкційних виробів, що піддаються одночасній дії температур до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ і гама-квантів. Розроблено технічні умови і технологічний регламент на випуск дослідно-промислової партії залізовміщуючого барійсилікатного цементу за умов Харківського дослідного цементного заводу. Технічна новизна розроблених цементів підтверджена деклараційним патентом України на винахід (“В'яжуче” № 33189).

Особистий внесок здобувача. Автором визначено напрямки досліджень, сплановано та здійснено виконання теоретичних та експериментальних робіт щодо вивчення субсолідусної будови системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість одержання високоміцних радіаційностійких цементів і бетонів на їх основі.

Внесок співавторів спільних публікацій полягав у науковому керівництві, обговоренні результатів лабораторних експериментів та організації дослідно-промислового виготовлення виробів.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: Міжнародному конгресі хімічної технології “CHISA” (м. Прага, Чехія, 1996 р., 2000р.); Міжнародних науково-технічних конференціях: “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта здоров'я” (м. Харків, IV (1996р.), V (1997р.), VI (1998р.)), “Ресурсо- і енергозберігаючі технології в хімічній промисловості і виробництві будівельних матеріалів” (м. Мінськ, Беларусь, 2000 р.), “Ефективні вогнетриви на рубежі XXI сторіччя” (м. Харків, 2000 р.), “Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості” (м. Харків, 2001р.); Міжнародних науково-практичних конференціях: “Наука і соціальні проблеми суспільства: людина, техніка, технологія, довкілля” (м. Харків, 2001р.), “Інформаційні технології: наука, техніка, освіта, здоров'я” (м. Харків, (2002р.)).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 17 робіт: 11 статей, 6 тез і отримано патент України на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, 6 додатків. Повний обсяг дисертації складає 201 сторінку; 24 ілюстрації по тексту; 43 ілюстрації на 31 сторінці; 29 таблиць по тексту; 4 таблиці на 4 сторінках; 6 додатків на 24 сторінках; 128 використаних літературних джерел на 11 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, освітлено наукове і практичне значення задач досліджень, поставлено мету та вказано шляхи її досягнення, подано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячений аналізу науково-технічної літератури. Внаслідок проведеного літературного огляду встановлено, що система $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ викликає інтерес з точки зору отримання нових ефективних матеріалів, спроможних ефективно послаблювати γ -випромінювання при одночасній дії високих температур. Окрім того, оскільки необхідні властивості цементу забезпечуються присутністю силікатів та феритів барію, в розділі розглянуто двокомпонентні системи, що входять до складу трикомпонентної системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Аналіз стану питання показав відсутність відомостей щодо будови трикомпонентної системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в літературі що як наслідок, викликало значні труднощі для створення нових видів спеціальних цементів на основі силікатів та феритів барію, і визначило основні напрямки наукових досліджень дисертаційної роботи: по-перше – дослідити будову трикомпонентної системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; по-друге – розробити нові склади високоефективних барійвміщуючих цементів з стабільними експлуатаційними властивостями.

У другому розділі надано характеристику сировинних матеріалів, описано методики досліджень, які було застосовано в роботі.

Для дослідження будови системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ застосовувалися реактиви, що відповідають діючим вітчизняним стандартам – вуглекислий барій марки ЧДА, (ГОСТ-2149-94); оксид заліза (III), (ГОСТ – 4173-90); кислота кремнієва безводна ЧДА, (ГОСТ – 9428-90), для інших експериментів використовувалася технічна сировина - вуглекислий барій технічний (ГОСТ-2149-75); пісок Нововодолазького родовища (ГОСТ-22551-77); пиритні недогарки (ТУ 2123 – 408 – 00209438 – 01), а також відходи хімічної та металургійної галузей промисловості – барійвміщуючі відходи промисловості амінокапронової кислоти (СПТ- 880205091.092-95), залізозміщуючий шлам Криворізького металургійного комбінату.

Трикомпонентну систему було досліджено із застосуванням комплексу сучасних методів аналізу багатоконпонентних систем – термодинамічного, фізико-хімічного, математичного. Вихідні термодинамічні константи розраховано за допомогою методик, які запропоновані Бабушкіним В.І., Яцимірським К.В., Істеном Е.Д., ВудомБ.І., Фрейзером Дж., Ландія Н.А., Морачевським А.Г. і Сладковим І.Б. Обробка результатів досліджень, оцінка параметрів евтектик перерізів та розрахунки геометричних характеристик системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ здійснювалися за допомогою спеціально розроблених програм.

Дослідження фазового складу продуктів випалу та продуктів гідратації в'язучих здійснювалося із залученням сучасних фізико-хімічних методів аналізу: петрографічного (поляризаційний мікроскоп МИН-8), рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр), диференційно-термічного (дериватограф системи F.Paulik - J.Paulik - L.Erdey) та методу інфрачервоної спектроскопії (прилад Specord M-80).

Фізико-механічні випробування цементу здійснювалися згідно з методикою малих зразків М.І. Стрелкова, а оптимальні склади цементу визначалися згідно з ДСТ: 310.1-96-310.4-96.

Технічні властивості матеріалів визначалися за методиками: коефіцієнт послаблення гама-квантів – шляхом вимірювання дози гальмового гама-випромінювання на передній та зворотній сторонах зразків матеріалу; коефіцієнт масового поглинання – шляхом розрахунку за формулою:

$$I = I_0 e^{-\mu\rho x}, \quad (1)$$

де I , I_0 – інтенсивність падаючого випромінювання та інтенсивність випромінювання, яке проходить крізь матеріал, що характеризується щільністю ρ та товщиною x ; μ – коефіцієнт масового поглинання гама-випромінювання.

Математична обробка даних для побудови діаграм “склад-властивість” з метою оптимізації складів цементу здійснювалася з використанням методу симплекс-гратчастого планування експерименту. Температури і склади евтектик перерізів системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ були розраховані за формулами Епштейна-Хоуланда.

У **третьому розділі** досліджено субсолідусну будову системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Відсутність даних в літературі щодо будови трикомпонентної системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ викликає труднощі для створення нових видів барійвміщуючих в'язучих матеріалів на основі її композицій. Проведенню термодинамічного аналізу передували розрахунки відсутніх у довідниках термодинамічних констант бінарних та невідомих раніше двох потрібних сполук: стандартної ентальпії утворення з елементів (ΔH_{298}^0), стандартної ентропії (S_{298}^0), енергії Гіббса (ΔG_{298}^0), залежності теплоємності від температури $\Delta C_p = f(T)$, а саме: ΔH_{298}^0 - для $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$; $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$;

$Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$; $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; S_{298}^0 - для $Ba_5Si_8O_{21}$; $Ba_3Si_5O_{13}$; $BaFe_{12}O_{19}$; $Ba_2Fe_2O_5$; $Ba_3Fe_2O_6$; $Ba_7Fe_4O_{13}$; $Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$; $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; ΔG_{298}^0 - для Ba_2SiO_4 ; $BaSiO_3$; $Ba_2Si_3O_8$; $BaSi_2O_5$; $Ba_2Fe_2O_5$; $\Delta C_p = f(T)$ - для Ba_3SiO_5 ; $BaSiO_3$; $Ba_5Si_8O_{21}$; $Ba_3Si_5O_{13}$; $BaFe_{12}O_{19}$; $Ba_3Fe_2O_6$; $Ba_7Fe_4O_{13}$; $Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$; $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$.

Дані розрахунки дозволили провести термодинамічний аналіз взаємних твердофазових реакцій в системі $BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$ з метою встановлення стабільних пар співіснуючих фаз.

Внаслідок проведених теоретичних досліджень встановлено, що в системі $BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$ при температурі $1200^\circ C$ співіснують наступні фази:

$Ba_3SiO_5 - Ba_7Fe_4O_{13}$;	$Ba_2Si_3O_8 - Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$;
$Ba_3SiO_5 - Ba_3Fe_2O_6$;	$Ba_2Si_3O_8 - Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$;
$Ba_2SiO_4 - Ba_3Fe_2O_6$;	$Ba_5Si_8O_{21} - Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$;
$Ba_2SiO_4 - Ba_2Fe_2O_5$;	$Ba_3Si_5O_{13} - Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$;
$Ba_2SiO_4 - BaFe_2O_4$;	$BaSi_2O_5 - Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$;
$BaSiO_3 - BaFe_2O_4$;	$SiO_2 - Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$;
$BaSiO_3 - Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$;	$Fe_2O_3 - Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$;
$BaSiO_3 - Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$;	$BaFe_{12}O_{19} - Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$;
$Ba_4Fe_2Si_4O_{15} - Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$;	$BaFe_2O_4 - Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$.

Співіснування фаз доведено як теоретичними, так і експериментальними дослідженнями, та підтверджується рентгенофазовими дослідженнями продуктів випалу.

Нами проведено триангуляцію системи $BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$ з урахуванням усіх фаз, що стабільні при температурі $1200^\circ C$.

Вперше надано будову трикомпонентної системи $BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$ у повному обсязі з урахуванням отриманих результатів (рис.1.) При розбивці системи було враховано 18 фаз; встановлено, що система при $1200^\circ C$ розбивається на 17 елементарних трикутників. Надано геометро-топологічну характеристику системи у повному обсязі та побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників системи.

На основі проведених розрахунків було здійснено оцінку температур плавлення та складів евтектик для бінарних перерізів псевдосистеми $BaO - BaSiO_3 - BaFe_2O_4$ системи $BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$. Аналіз одержаних результатів виявив, що склади усіх перерізів псевдосистеми можуть використовуватися в установках з температурою служби $1200^\circ C$, при цьому усі композиції перерізів будуть мати в'язучі властивості.

Встановлено, що для отримання нових радіаційностійких цементів на основі композицій системи $BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$ найбільш перспективними є склади перерізу $BaO - BaSiO_3 - BaFe_2O_4$, в якому присутні фази з високим коефіцієнтом масового поглинання та гідравлічною активністю.

Досліджено особливості процесів фазоутворення цементів, з сировинної суміші, яка містить вуглекислий барій, залізовміщуючі відходи металургійної промисловості і пісок. При цьому змінювалися температура (900, 1000, 1100, 1200 °С) та ізотермічна витримка (30, 60, 120, 180 хв.). Як свідчать результати досліджень продуктів випалу, твердофазові реакції

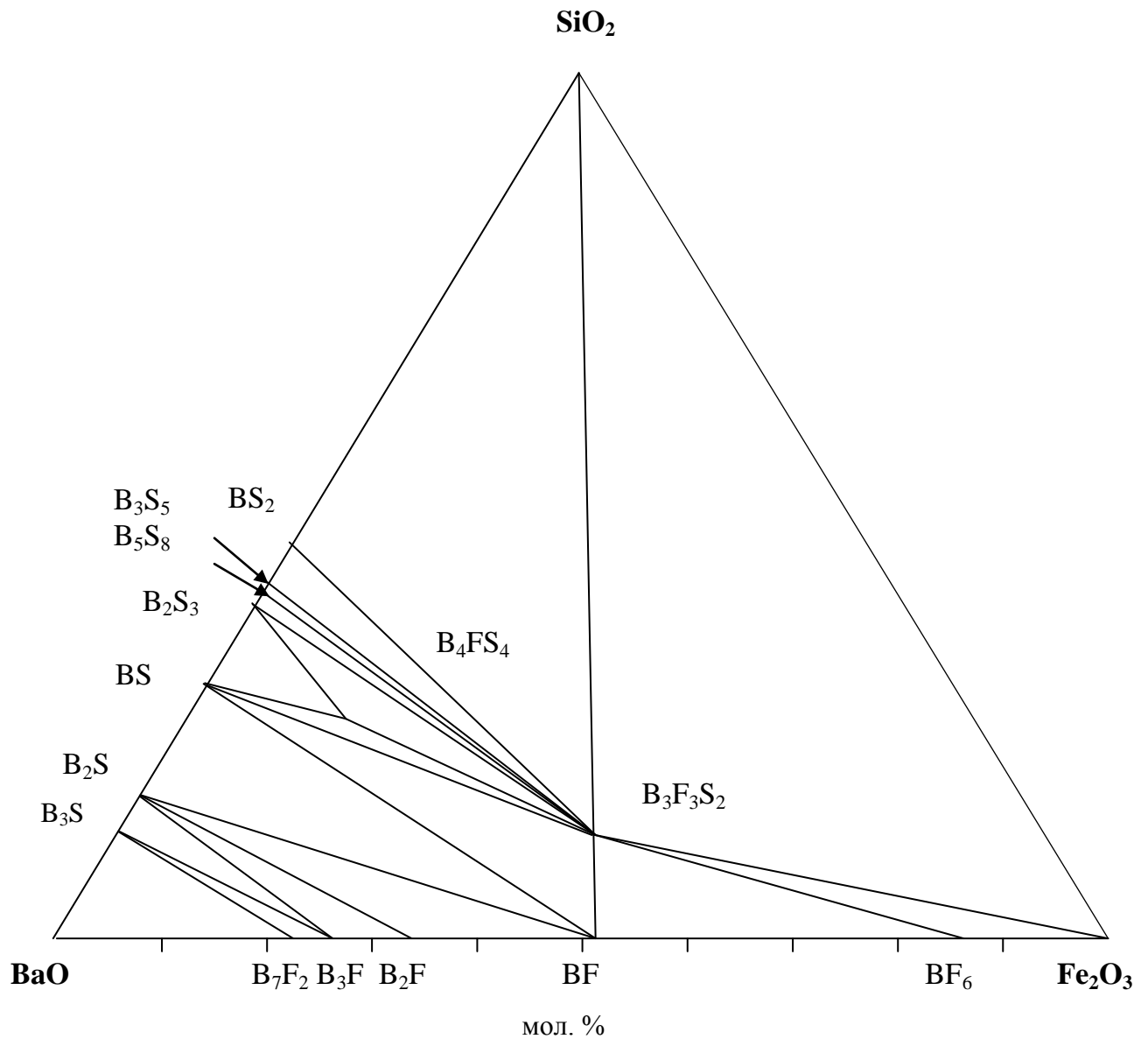


Рис. Триангуляція системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ при температурі 1200°C

починають здійснюватися з помітною швидкістю при температурі 900 °С і 30 хв. витримки. Встановлено, що для всіх значень температур залежність швидкості реакції від температури і часу витримки є лінійною, що свідчить про перевагу дифузійного характеру взаємодії оксидів. У початковий період протікання процесу фазоутворення швидкість лімітується хімічною взаємодією компонентів сировинної суміші на межі розподілу фаз і тільки після утворення безперервного шару продуктів твердофазних реакцій швидкість процесу визначається дифузійним характером. Процеси фазоутворення повністю закінчуються при температурі 1200 °С і 180 хв. витримки, кінцевими продуктами синтезу є Ba_2SiO_4 і $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

З метою прогнозування і попередньої оцінки механічної міцності складів цементу на основі обраної області за допомогою симплекс-гратчастого методу планування були виведені рівняння регресії (2, 3) залежності міцності та коефіцієнту масового поглинання гама-випромінювання (μ) від складу і побудовано симплекс – діаграму “склад-властивість” перерізу $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{BaFe}_2\text{O}_4$ системи $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Рівняння регресії мають вигляд:

$$y_{\text{міц}} = 35,3x_1 + 50,6x_2 + 84,9x_1x_2 + 48,2x_1x_3 + 56,8x_2x_3 + 106,8x_1x_2x_3 \quad (2)$$

$$y_{\mu} = 291,19x_1 + 275,72x_2 + 275,72x_3 - 0,199 \cdot 10^{-5}x_{12} - 0,019 \cdot 10^{-5}x_{13} - 75,66x_{123}, \quad (3)$$

де x_1, x_2, x_3 – відносний вміст $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5, \text{Ba}_2\text{SiO}_4, \text{BaFe}_2\text{O}_4$

Виявлено, що найкращі показники міцності та коефіцієнту масового поглинання гама-випромінювання мають склади, які розташовані поряд з конодою $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$. На діаграмі перерізу $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{BaFe}_2\text{O}_4$ є область в якій склади цементів характеризуються механічною міцністю 50 - 60 МПа і коефіцієнтом масового поглинання гама-випромінювання - 280 ÷ 290 $\text{см}^2/\text{г}$.

З метою вивчення фізико-механічних і технічних властивостей в'язучих речовин в системі $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ було синтезовано низку складів на основі композицій системи. Хімічний, фазовий склади та фізико-механічні і технічні властивості розроблених матеріалів наведено в табл. 1, 2.

Отримані результати свідчать про те, що всі досліджені склади мають в'язучі властивості. Одержані цементи є високоміцними (границя міцності на стиск після 28 діб тверднення – до 58 МПа), швидкотужавіючими (початок тужавіння – 0,51-1,40 год., кінець 2,50 год. - 3,33 год.), швидкотверднучими (міцність на стиск після 1 доби тверднення – 34,6 МПа), гідрравлічними в'язучими з водоцементним відношенням 0,20-0,45 та мають високий коефіцієнт масового поглинання гама-випромінювання 275–299 см²/г

Таблиця 1

Хімічний та фазовий склади залізовміщуючих
барійсилікатних цементів

№	Композиції системи	Хімічний склад, мас. %			Фазовий склад, мас. %			
		BaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ F	BF	B ₂ S	B ₃ F
1	B ₂ S	83.62	-	16.38	-	-	100	-
2	B ₂ F	65.76	34.24	-	100	-	-	-
3	BF	48.98	51.02	-	-	100	-	-
4	B ₃ F	74.23	25.77	-	-	-	-	100
5	B ₂ S – B ₂ F	70.23	25.69	4.10	25	-	75	-
6	B ₂ S – B ₂ F	72.91	20.54	6.55	60	-	40	-
7	B ₂ S – B ₂ F	74.69	17.12	8.19	50	-	50	-
8	B ₂ S – B ₂ F	79.15	8.56	12.29	75	-	25	-
9	B ₂ S – B ₂ F	69.32	27.40	3.28	80	-	20	-
10	B ₂ S – BF	57.64	38.26	4.10	-	75	25	-
11	B ₂ S – BF	66.30	25.51	8.19	-	50	50	-
12	B ₂ S – BF	74.96	12.75	12.29	-	25	75	-
13	B ₂ S-B ₂ F-BF	67,76	27,32	4,92	50	20	30	-
14	B ₂ S-B ₂ F-BF	62,72	32,36	4,92	20	50	30	-
15	B ₂ S-B ₂ F-BF	62,62	34,11	3,28	40	40	20	-
16	B ₂ S-B ₂ F-BF	67,88	25,57	6,55	30	30	40	-
17	B ₂ S-B ₂ F-BF	73,12	17,05	9,83	20	20	60	-
18	B ₂ S-B ₃ F-B ₂ F	74,46	21,44	4,10	25	-	25	50
19	B ₂ S-B ₃ F-B ₂ F	72,34	23,56	4,10	50	-	25	25
20	B ₂ S-B ₃ F-B ₂ F	76,81	15,00	8,19	25	-	50	25

Одержані результати свідчать про те, що придатними для виготовлення радіаційностійких цементів, на нашу думку, є склади № 6, 8, 12, 17,

тому що вони поєднують високу механічну міцність (50 – 58 МПа) і високий коефіцієнт масового поглинання гама-випромінювання (275-287 см²/г), а оптимальним складом цементу є композиція № 8.

Таблиця 2.

Фізико-механічні та технічні властивості синтезованих цементів

№	Композиції системи	В/Ц	Термін тужавіння, год.		Границя міцності на стиск, МПа				μ, см ² /г
			початок	кінець	1 доба	3 доби	7 діб	28 діб	
1	B ₂ S	0.20	миттєве тужавіння		25.0	28.1	31.6	35.8	275.7
2	B ₂ F	0.14	1.95	3.33	10.2	20.5	32.0	34.0	291.2
3	BF	не тверднуть							275.7
4	B ₃ F	0.45	миттєве тужавіння		6.8	12.0	20.5	22.2	299.0
5	B ₂ S – B ₂ F	0.20	0.84	1.70	28.6	31.4	42.0	46.4	279.6
6	B ₂ S – B ₂ F	0.20	0.62	1.40	24.2	44.5	46.0	51.2	285.0
7	B ₂ S – B ₂ F	0.22	0.58	1.32	32.8	40.0	48.4	56.4	283.4
8	B ₂ S – B ₂ F	0.24	0.52	1.25	34.6	45.8	51.0	58.2	287.3
9	B ₂ S – B ₂ F	0.20	0.68	1.52	28.4	34.8	40.2	42.3	288.1
10	B ₂ S – BF	0.20	0.95	2.06	10.2	16.8	20.0	24.6	275.7
11	B ₂ S – BF	0.22	0.74	1.86	20.0	24.6	30.8	32.5	275.7
12	B ₂ S – BF	0.24	0.51	1.25	31.8	36.2	47.6	50.7	275.7
13	B ₂ S-B ₂ F-BF	0,20	1,20	2,16	29,8	40,0	45,2	48,2	283,4
14	B ₂ S-B ₂ F-BF	0,20	1,25	2,25	32,6	38,8	41,5	44,6	278,8
15	B ₂ S-B ₂ F-BF	0,20	1,40	2,50	28,4	38,0	40,6	43,2	281,9
16	B ₂ S-B ₂ F-BF	0,22	1,10	2,00	31,0	40,0	45,4	48,6	280,4
17	B ₂ S-B ₂ F-BF	0,24	0,82	1,40	32,6	45,5	50,8	54,4	278,8
18	B ₂ S-B ₃ F-B ₂ F	0,40	миттєве тужавіння		6,2	10,2	20,2	22,8	291,2
19	B ₂ S-B ₃ F-B ₂ F	0,45			10,0	12,6	26,4	29,6	289,3
20	B ₂ S-B ₃ F-B ₂ F	0,40			15,8	18,4	30,2	32,2	285,4

Із залученням сучасних методів фізико-хімічного аналізу було досліджено фазовий склад клінкеру оптимальної композиції. Встановлено, що основними фазами залізовміщуючого барійсилікатного цементу є дібарієвий силікат і дібарієвий ферит.

У четвертому розділі розглянуто фізико-хімічні аспекти тверднення оптимального складу цементу. Встановлено, що основними продуктами гідратації залізовміщуючого барійсилікатного цементу є гідросилікати та

гідроферити барію різної основності, а також гідроксиди барію та заліза в кристалічному та колоїдному стані, саме таке поєднання фаз забезпечує високу міцність цементного каменю.

У п'ятому розділі за допомогою математичного методу планування експерименту визначено кількісне співвідношення суміжних фракцій заповнювача. За наслідками експериментів було розраховано коефіцієнти поліномів, які відображають залежність міцності та пористості від гранулометричного складу заповнювача. Для дослідження властивостей бетону всі зразки було виготовлено на основі цементу оптимального складу. Результати досліджень свідчать про те, що для отримання бетону високої міцності, щільності та однорідності, які забезпечують експлуатаційну надійність одержаних матеріалів, необхідно використовувати трифракційну суміш заповнювача.

Як заповнювачі використовувалися синтезовані моносилікат та моноферит барію, природний барит та серпентиніт. Досліджено вплив методів формування на механічну міцність бетонів. Виявлено, що найкращим є метод пресування, але його можливо використовувати тільки для виготовлення штучних виробів, в інших випадках слід застосовувати метод віброукладання.

Вивчено вплив співвідношення цемент : заповнювач на міцність та пористість бетонів. Оптимальним співвідношенням, яке поєднує необхідну механічну міцність, є співвідношення 1:3. Виявлено, що найбільші показники міцності мають бетони з моносилікатом барію (міцність на стиск після 28 діб тверднення – до 58,6 МПа) та з моноферитом барію (міцність на стиск після 28 діб тверднення – до 56,0 МПа). Найбільшу об'ємну масу мають бетони з моноферитом барію – 4680 кг/м³ та баритом – 4540 кг/м³. Найбільш ефективним заповнювачем є моносилікат та моноферит барію, а також барит, що пояснюється спорідненістю матричного складу цементу і заповнювача.

Вивчено вплив підвищених температур на міцність бетонів. Встановлено, що ступінь втрати міцності бетонів в інтервалі температур 20 – 1000 °С не перевищує 20 %, а для бетонів на основі портландцементу цей показник коливається в межах 50 – 60 %.

За умов Національного Наукового Центру “Харківський фізико-технічний інститут” здійснено радіаційні випробування бетонів з різними заповнювачами в прискорювачі електронів ЛУ-10. Виявлено, що для всього діапазону енергій (0,5 – 10 МеВ) значення коефіцієнтів послаблення одержаних бетонів вище ніж для звичайного бетону, що дозволяє зменшити товщину стінки біологічного захисту.

Бетони на основі залізовміщуючого барійсилікатного цементу характеризуються високим коефіцієнтом послаблення гама-

квантів, є радіаційностійкими та можуть бути рекомендовані для захисту об'єктів та установок атомної енергетики.

За наслідками проведених досліджень одержано Деклараційний патент на винахід "В'яжуче" (реєстраційний номер 33189А від 15.02.2001р.)

У додатках наведено: акти випуску експериментальної партії цементу та заповнювача для бетонів, акт випробувань зразків бетонів, технічні умови на залізовміщуючий барійсилікатний цемент, технологічний регламент на виробництво дослідно-промислової партії залізовміщуючого барійсилікатного цементу, заключення санітарної експертизи.

ВИСНОВКИ

1. Вперше розроблено фізико-хімічні основи одержання високоміцного залізовміщуючого барійсилікатного цементу із сировинної суміші, що складається з вуглекислого барію, залізовміщуючих відходів металургійної промисловості і піску. Отримані цементи характеризуються високими показниками міцності 40 – 58 МПа після 28 діб тверднення, є швидкотужавіючими – початок - від 0,51 години, кінець - від 1,25 години; швидкотверднучими – міцність на стиск через 1 добу тверднення - 34,6 МПа; гідравлічними в'яжучими з водоцементним відношенням від 0,14 до 0,45 та високим коефіцієнтом масового поглинання гама-випромінювання – 275 - 299 см²/г, що у 1,5-2 рази вище, ніж у портландцементу.

2. Вперше розраховано вихідні термодинамічні константи деяких бінарних сполук і невідомих раніше двох потрійних сполук $Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$ і $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$ системи $BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$, відсутні в довідковій літературі, і створена термодинамічна база даних щодо силікатів і феритів барію.

3. Вперше проведено дослідження системи $BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$, здійснено її триангуляцію при температурі 1200 °С, теоретично та експериментально встановлено співіснування фаз, стабільних при зазначеній температурі, і надано геометро-топологічну характеристику системи. Встановлено, що дана система розбивається на 17 елементарних трикутників, що значно відрізняються між собою за геометричними показниками. Визначена перспективна область $BaO - BaSiO_3 - BaFe_2O_4$ системи $BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$ для одержання в'яжучих матеріалів спеціального призначення.

4. Встановлено особливості перебігу процесів фазоутворення. Виявлено, що твердофазові реакції починають здійснюватися з помітною швидкістю вже при температурі 900 °С і цілком завершуються при температурі 1200 °С, кінцевими продуктами синтезу є дібарієвий силікат і дібарієвий ферит.

5. Досліджено процеси тверднення, процеси гідратації залізовміщуючого барійсилікатного цементу і встановлено, що основними продуктами гідратації є гідросилікати і гідроферити барію різної основності, також

гідроксиди барію і заліза, як у колоїдному, так і кристалічному стані, саме їх поєднання і забезпечує високу міцність затверділому цементному каменю.

6. Розроблено ресурсо- і енергозберігаючу технологію одержання залізозміщуючого барійсилікатного цементу на основі відходів хімічної та металургійної промисловостей, а також технічна документація: технічні умови і технічний регламент на виробництво дослідно-промислових партій цементу за умов Харківського дослідного цементного заводу.

7. Розроблено нові склади бетонів з високим ступенем захисту від гама-випромінювання з використанням як синтезованих (моноферит і моносилікат барію), так і природних (барит, серпентиніт) заповнювачів. Визначено фізико-механічні і технічні характеристики радіаційностійких бетонів: границя міцності на стиск після 28 діб тверднення – 45 – 60 МПа, коефіцієнт послаблення гама-випромінювання – 0,51 – 0,72, ступінь втрати міцності в інтервалі температур 20 – 1000 °С – 15 – 20 %.

8. Проведено випробування розроблених бетонів на прискорювачі ЛУ-10 у Національному Науковому Центрі “Харківський фізико-технічний інститут”. Отриманий акт випробувань свідчить про можливість використання одержаних бетонів в якості радіаційностійких матеріалів для виготовлення екранів, конструкційних матеріалів з температурою служби до 1200 °С, а також у контейнерах для поховання радіоактивних відходів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.

1. Термодинамическая оценка образования ферритов бария / Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Ткачева З.И. // Сборник научных трудов Харьковского государственного политехнического университета “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып.6, Ч.3. – С. 35-40.

Здобувачем за допомогою методів термодинаміки досліджено реакції утворення феритів барію.

2. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Казмина Н.В. Исследование продуктов твердения специальных цементов // Вестник Харьковского государственного политехнического университета Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып. 18. – С. 52-55.

Здобувачем узагальнені та проаналізовані результати досліджень процесу гідrataції залізозміщуючого алюмобарієвого цементу.

3. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Быканов С.Н. Исследование строения сечения $BaO-BaFe_2O_4-BaSiO_3$ системы $BaO-Fe_2O_3-SiO_2$ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 1999. – Вып. 28. – С. 56 -58.

Здобувачем за допомогою термодинамічних розрахунків встановлено співіснування фаз у перерізі $\text{BaO}-\text{BaFe}_2\text{O}_4-\text{BaSiO}_3$ та розраховано температури і склади евтектик.

4. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Ткачева З.И. Силикаты бария и их свойства // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - Харьков: ХГПУ, 1999. – Вып.39. – С. 34-37.

Здобувачем наведено наявні відомості про отримання та дослідження подвійних сполук системи $\text{BaO} - \text{SiO}_2$, які є основними компонентами спеціальних цементів.

5. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Илюха Н.Г., Быканов С.Н., Ткачева З.И. Барийсодержащий цемент с ферромагнитными свойствами // Сборник научных трудов ОАО “УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного”. – Харьков: Каравелла, 2000. – №100. – С. 104-107.

Здобувачем визначені фізико-механічні та технічні властивості барійвміщуючого цементу з ферромагнітними властивостями.

6. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н. Исследование реакций фазообразования в системе $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. – Вып.123. – С. 40-44.

Здобувачем доведено, що реакції фазоутворення починають здійснюватися з помітною швидкістю при температурі $900\text{ }^\circ\text{C}$ та закінчуються при температурі $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Встановлена константа швидкості реакції фазоутворення та енергія активації процесу у системі $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

7. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Сопин В.А. Особенности механизма фазообразования барийсодержащих цементов на основе композиций системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2001.– № 3. – С. 56-59.

Здобувачем вивчено особливості процесу фазоутворення барійзалізовміщуючих цементів на основі сполук системи $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

8. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Ткачева З.И. Физико-механические свойства цементов на основе силикатов и ферритов бария // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2001. – №19. – С. 69-72.

Здобувачем наведено результати досліджень фізико-механічних властивостей спеціальних радіаційностійких цементів на основі силікатів та ферритів барію.

9. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Быканов С.Н. Термодинамический анализ реакций в системе $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Сборник научных трудов ОАО

“УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного”. – Харьков: Каравелла, 2001. - №101. – С. 120-126.

Здобувачем вперше досліджено за допомогою методів термодинаміки взаємні реакції в системі $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

10. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н. Исследование строения системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Вестник Национального технического университета “ХПИ”, Сборник научных трудов “Химия, химическая технология и экология”, - Харьков: НТУ “ХПИ”, 2002. – № 9, Том 2. – С. 27-31

Здобувачем вперше наведено результати будови трикомпонентної системи $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Надано геометро-топологічну характеристику системи у повному обсязі.

11. Пат. 33189А Україна, МПК С 04В 7/22. “В’яжуче” / І.В. Гуренко, Г.М. Шабанова, С.М. Биканов, Н.В. Казміна. - № 99010034; Заявл. 05.01.1999; Опубл. 15.02.2001, Бюл. №1. – 2 с.

Здобувачем проведений патентний пошук щодо найновітніших досягнень в галузі барійвміщуючих цементів спеціального призначення. Проведено основні дослідження властивостей феритів барію.

12. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Казміна Н.В., Быканов С.Н., Кожанова А.Н., Ткачева З.И. Физико-механические свойства барийсодержащих цементов на основе алюминатов и силикатов бария // Сборник научных трудов ОАО “УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного”. – Харьков: Каравелла, 2000. – № 100. – С. 101-103.

Здобувачем досліджено фізико-механічні властивості барійвміщуючих цементів на основі силікатів барію

13. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Мельник Ю.М., Быканов С.Н. Специальные цементы на основе ферритов бария // Тезисы докладов Международной конференции “Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций”. – Ч.1. “Энерго- и ресурсосбережение и экологические аспекты в силикатной технологии”. – Белгород. – 1995. – С. 96-97.

Здобувачем доведено можливість використання феритів барію для отримання спеціальних цементів.

14. Гуренко И.В., Бережной А.С., Шабанова Г.Н., Быканов С.Н. Новые вяжущие материалы специального назначения // Міжнародна науково-технічна конференція “Розвиток технічної хімії в Україні”.- Харків, 1995. – 10с.

Здобувачем розроблено склади спеціальних в’яжучих матеріалів на основі силікатів та феритів барію.

15. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Питак Я.Н. Оценка поверхностей ликвидуса бинарных эвтектических систем с участием ферритов бария // Труды Международной научно-технической конференции

“Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”. – Харьков – Мишкольц – Магдебург, 1997.- Ч.4 - С. 167-171.

Здобувачем досліджено поверхню ліквідусу в бінарних перетинах системи $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

16. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Быканов С.Н. Термодинамика твердофазовых реакций в системе $\text{BaO - Fe}_2\text{O}_3$ // Тезисы докладов VII Международной конференции “Высокотемпературная химия силикатов и окислов”. – Санкт-Петербург. – 1998.- С. 153.

Здобувачем проведено термодинамічне дослідження твердофазних реакцій утворення феритів барію.

17. Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Кожанова А.Н. Барийсодержащие цементы на основе отходов производства аминокaproновой кислоты // Международная научно-техническая конференция “Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов”. – Минск: БГТУ, 2000. – С. 189-191.

Здобувачем розроблено барійвміщуючі цементи на основі відходів органічного синтезу та досліджено властивості отриманих матеріалів.

18. Gurenko I., Shabanova G., Kazmina N., Kozhanova A. Structure of pseudo-section $\text{BaO-Ba}_2\text{SiO}_4\text{-BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ of system $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // 14 th International Congress of Chemical and Process Engineering “Chisa – 2000”. – Praha, 27-31 August -2000.-S.336.

Здобувачем наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень силікатів барію.

АНОТАЦІЇ

Гуренко І.В. Спеціальні цементи на основі сполук системи $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. - Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2003.

Дисертація присвячена питанням розробки та отримання на основі сполук системи $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ спеціальних цементів і бетонів, які можуть бути використані як захисні матеріали проти дії гама-випромінювання при температурах до $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Одержанню спеціальних цементів передувало теоретичне дослідження трикомпонентної системи $\text{BaO - Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Розраховано вихідні термодинамічні константи барійвміщуючих бінарних сполук, відсутніх у довідковій літературі, і здійснено термодинамічну оцінку взаємних реакцій у системі $\text{BaO - Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Досліджено субсолідусну будову системи $\text{BaO - Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та наведено її триангуляція при температурі $1200\text{ }^\circ\text{C}$ з урахуванням усіх стабільних фаз. Виявлені особливості

протікання процесів фазоутворення і гідратації залізовміщуючого барійсилікатного цементу. Базуючись на проведених теоретичних дослідженнях отримано високоміцні захисні цементы ($R_{ст.}$ до 58 МПа) з високим ступенем захисту від гама-випромінювання (μ до 299 см²/г). Отримані бетони на основі розроблених цементів з різними заповнювачами характеризуються високим ступенем захисту від гама-випромінювання, високою міцністю (до 60 МПа), низьким порушенням міцності в інтервалі температур 20-1000 °С (до 15-20%), і можуть застосовуватися як радіаційностійкі матеріали при температурах служби до 1200 °С.

Ключові слова: трикомпонентна система, триангуляція, цемент, гама-випромінювання, заповнювач, бетон.

Гуренко И.В. Специальные цементы на основе соединений системы BaO-Fe₂O₃-SiO₂. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. - Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2003.

Диссертация посвящена вопросам разработки и получения на основе композиций системы BaO-Fe₂O₃-SiO₂ специальных цементов и бетонов, которые могут быть использованы в качестве защитных материалов при одновременном воздействии гамма-излучения и температур до 1200 °С. Получению специальных цементов предшествовало теоретическое исследование строения трехкомпонентной системы BaO-Fe₂O₃-SiO₂, поскольку отсутствие в литературе каких-либо данных о строении системы вызывает трудности для синтеза железосодержащих барийсиликатных цементов. Рассчитаны отсутствующие в справочной литературе термодинамические константы: ΔH_{298}^0 ; S_{298}^0 ; ΔG_{298}^0 ; $\Delta Cp = f(T)$ для бинарных и двух тройных соединений. Впервые были рассчитаны: ΔH_{298}^0 для Ba₅Si₈O₂₁; Ba₃Si₅O₁₃; Ba₄Fe₂Si₄O₁₅; Ba₃Fe₆Si₂O₁₆; S_{298}^0 для Ba₅Si₈O₂₁; Ba₃Si₅O₁₃; BaFe₁₂O₁₉; Ba₂Fe₂O₅; Ba₃Fe₂O₆; Ba₇Fe₄O₁₃; Ba₄Fe₂Si₄O₁₅; Ba₃Fe₆Si₂O₁₆; ΔG_{298}^0 для Ba₂SiO₄; BaSiO₃; Ba₂Si₃O₈; BaSi₂O₅; Ba₂Fe₂O₅, а также уравнения зависимости теплоемкости веществ от температуры: $\Delta Cp = f(T)$ для Ba₃SiO₅; BaSiO₃; Ba₅Si₈O₂₁; Ba₃Si₅O₁₃; BaFe₁₂O₁₉; Ba₃Fe₂O₆; Ba₇Fe₄O₁₃; Ba₄Fe₂Si₄O₁₅; Ba₃Fe₆Si₂O₁₆. Полученные результаты позволили провести термодинамический анализ взаимных твердофазных реакций в системе BaO-Fe₂O₃-SiO₂ с целью установления пар сосуществующих фаз. Основываясь на результатах термодинамического анализа, проведены эксперименты с целью подтверждения теоретических расчетов. На основании полученных результатов проведена триангуляция системы BaO-Fe₂O₃-SiO₂ в области предполагаемого синтеза цементов –1200 °С с учетом всех фаз, стабильных при данной

температуре. Теоретически и экспериментально установлено сосуществование следующих фаз: $Ba_3SiO_5-Ba_7Fe_4O_{13}$; $Ba_3SiO_5-Ba_3Fe_2O_6$; $Ba_2SiO_4-Ba_3Fe_2O_6$; $Ba_2SiO_4-Ba_2Fe_2O_5$; $Ba_2SiO_4-BaFe_2O_4$; $BaSiO_3-BaFe_2O_4$; $BaSiO_3-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; $BaSiO_3-Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$; $Ba_4Fe_2Si_4O_{15}-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; $Ba_2Si_3O_8-Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$; $Ba_2Si_3O_8-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; $Ba_5Si_8O_{21}-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; $Ba_3Si_5O_{13}-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; $BaSi_2O_5-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; $SiO_2-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; $Fe_2O_3-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; $BaFe_{12}O_{19}-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; $BaFe_2O_4-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$ в системе $BaO-Fe_2O_3-SiO_2$ и дана геометро-топологическая характеристика фаз системы. Установлено, что при $1200\text{ }^{\circ}C$ система разбивается на 17 элементарных треугольников, значительно различающихся по геометрическим характеристикам.

Основываясь на проведенных теоретических и экспериментальных исследованиях, выбрана область $BaO - BaSiO_3 - BaFe_2O_4$ системы, которая является перспективной для получения вяжущих материалов специального назначения. В этой области рассчитаны температуры и состав эвтектик, что позволило определить температуру службы цементов (до $1200\text{ }^{\circ}C$), а построенные с применением метода статистического планирования диаграммы “состав-прочность” и “состав-коэффициент массового поглощения”, позволили определить область оптимальных композиций защитных цементов. Исследованы процессы фазообразования железосодержащего барийси-ликатного цемента и установлено, что твердофазовые реакции начинают протекать с заметной скоростью при температуре $900\text{ }^{\circ}C$ и полностью заканчиваются при $1200\text{ }^{\circ}C$. В результате взаимодействия основного оксида бария, кислотных оксидов железа и кремния в сырьевой смеси заданного фазового состава образуются дибариевый силикат и дибариевый феррит. Проведены физико-механические и технические исследования полученных цементов и установлено, что они являются высокопрочными – прочность на сжатие к 28 суткам твердения до 58 МПа, быстросхватывающимся – начало схватывания- от 0,51 часа, конец - от 1,25 часа., быстротвердеющими – прочность на сжатие через 1 сутки твердения – до 32 МПа, гидравлически-ми вяжущими с водоцементным отношением – от 0,20 до 0,45, и характеризуются высоким коэффициентом массового поглощения $\mu = 275-299\text{ см}^2/\text{г}$.

В результате проведенных физико-химических исследований установлено, что основными продуктами гидратации железосодержащего барийсиликатного цемента являются гидросиликаты и гидроферриты бария, а также гидроксид бария и железа в кристаллическом и коллоидном состоянии, именно такое сочетание фаз и обеспечивает высокую прочность цементного камня.

На основе разработанных цементов получены бетоны с высокой степенью защиты от гамма-излучения, с использованием как синтезированных (моноферрит и моносилкат бария), так и природных (барит, сер-пентинит) заполнителей. Определены физико-механические и технические

характеристики радиационнстойких бетонов: предел прочности при сжатии через 28 суток твердения – 45 – 60 МПа, коэффициент ослабления гамма-лучей – 0,51 – 0,72, степень разупрочнения – 15 – 20 % в интервале температур 20 – 1000 °С.

Проведены испытания разработанных бетонов на ускорителе ЛУ-10 в Национальном Научном Центре “Харьковский физико-технический институт”, полученный акт испытаний свидетельствует о возможности их использования в качестве радиационнстойких изделий для изготовления экранов, конструкционных материалов с температурой службы до 1200 °С, а также в контейнерах для захоронения радиоактивных отходов.

Ключевые слова: трехкомпонентная система, триангуляция, цемент, гамма-излучение, заполнитель, бетон.

Gurenko I.V. Special cements on the base of the BaO-Fe₂O₃-SiO₂ system compounds. – Manuscript.

The thesis for a candidate’s degree of technical science by speciality 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. - National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Kharkov, 2003.

The thesis is devoted to elaboration and obtaining the special cements and concretes on the base of the BaO-Fe₂O₃-SiO₂ system compositions that can be used as protective materials under simultaneous action of γ - radiation and temperatures up to 1200 °С.

The theoretical investigation of the BaO-Fe₂O₃-SiO₂ ternary system structure was followed by the special cements obtaining. The system triangulation has been carried out at the temperature 1200 °С (preset temperature of cements syn-thesis). Geometric and topological characteristics of the system has been given and topological graph of interrelation of the elementary triangles in the system has been constructed. The evaluation of the composition and temperatures of the eutectic points in the sections applicable for heat-resistant special binders obtaining has been fulfilled. Taking into consideration the results of the theoretical studies the protective high-strength cements (compressive strength after 28 days of hardening – 58 МПа) which have high degree of protection against γ - radiation action (μ - 299 cm²/g) have been obtained. The concretes on the base of cements obtained and the different aggregates are characterized with high- γ -radiation resistance, high compressive strength (60 МПа), low strength losses within temperature range 20 – 1000 °С do not exceed 20 %. Mentioned radiation-resistant materials can be used for service under temperatures up to 1200 °С.

Key words: ternary system, triangulation, cement, γ - radiation, aggregates, concrete.

