

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Шабанова Галина Миколаївна

УДК 666.946

**ФІЗИКО–ХІМІЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ЦЕМЕНТІВ
В СИСТЕМІ $\text{BaO–Al}_2\text{O}_3\text{–Fe}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харкiв - 2004

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 консультант: доктор технічних наук, професор

Свідерський Валентин Анатолійович,
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут”, м. Київ
завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор

Бабушкін Володимир Іванович,
Харківський державний технічний університет будівництва та
архітектури,
завідувач кафедри будівельних матеріалів та виробів;

доктор технічних наук, старший науковий співробітник

Примаченко Володимир Васильович,
ВАТ “Український науково-дослідний інститут вогнетривів
ім. А.С. Бережного”,
голова правління - директор

доктор технічних наук, професор

Гивлюд Микола Миколайович,
Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів,
завідувач кафедри хімічної технології силікатів.

Провідна установа:

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

Захист відбудеться “ 16 ” грудня 2004 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 ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “ 3 ” листопада 2004 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сьогоднішній день бетон є основним матеріалом для радіаційного захисту і створення несучих конструкцій атомних електростанцій, різних ядерних установок. Цей матеріал знайшов широке застосування в рішенні різного роду матеріалознавчих і технологічних завдань для багатьох галузей народного господарства: радіаційній стерилізації виробів медичного, біологічного, сільськогосподарського профілю, а також для збереження, транспортування, збереження й переробки ядерного палива й радіоактивних відходів. Відбувається також корінна переорієнтація поглядів матеріалознавців на проблему довговічності та експлуатаційної надійності бетонів на портландцементі з різними заповнювачами в ядерній енергетиці, що раніше фактично безальтернативно рекомендувались для біологічного захисту. Основною з вимог для таких матеріалів є збереження заданого рівня експлуатаційних характеристик протягом гарантованого терміну служби.

У зв'язку з вищевикладеним проблема створення вітчизняних поліфункціональних високоміцних, жаро- та корозійностійких, радіаційностійких цементів нового класу і бетонів на їх основі, які застосовуються для будівельних конструкцій об'єктів атомної енергетики і ядерних установок є **актуальною**.

Ретельний аналіз двокомпонентних барійвміщуючих систем показав постає необхідним дослідження будови три- та чотириккомпонентних барійвміщуючих систем, які містять оксиди барію, заліза кремнію та алюмінію, а також можливість утворення бінарних і потрійних сполук з унікальними властивостями (високий коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання, жаростійкість при високій щільності, механічній міцності та корозійній стійкості), що складають основу нового класу барійвмісних цементів поліфункціонального призначення.

Розв'язання цієї проблеми можливо тільки шляхом створення теоретичної концепції та науково обгрунтованої методології створення нового класу спеціальних цементів на основі встановлення фізико-хімічних закономірностей фазових рівноваг у багатокомпонентних барійвмісних системах.

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 досліджень. Як науковий керівник очолювала науково-дослідні роботи: “Розробка технічних показників радіаційностійких цементів і бетонів на їх основі середньої вогнетривкості з підвищеним ступенем захисту” (Наказ Держбудівництва УРСР), “Розробка високоміцних цементів і бетонів на їх основі з високою вогнетривкістю (до 3000 °С) і термічною стійкістю для енергетичних установок” (№ Д.Р. 01940012961), “Фізико-хімічні основи і розробка нових ефективних цементів на основі сполук си-

стеми $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для захисних споруджень у ядерній енергетиці” (№ Д.Р. 0197U001915), “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 барійвмісних цементів на основі композицій багатокомпонентних систем” (№ Д.Р. 0103U001528).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є створення наукових основ прогнозу існування фаз та встановлення закономірностей їх утворення у системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, експериментальне обґрунтування особливостей її субсолідусної будови, оптимізація технологічних параметрів синтезу спеціальних барійвмісних цементів нового класу із заданими фазовим складом, фізико-хімічними властивостями та експлуатаційними характеристиками та бетонів на їх основі.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- здійснити вибір барійвмісних багатокомпонентних оксидних систем і обґрунтувати можливість синтезу на основі їх цементів нового класу поліфункціонального призначення з високими експлуатаційними характеристиками;
- створити і систематизувати термодинамічну базу вихідних даних для бінарних і потрійних барійвмісних оксидних сполук;
- установити субсолідусну будову трикомпонентних систем $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ і чотирикомпонентної $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ і визначити їх геометро-топологічні характеристики;
- теоретично обґрунтувати можливість одержання спеціальних барійвмісних цементів нового класу поліфункціонального призначення з заданими властивостями на основі композицій системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ шляхом регулювання співвідношення їх фазового складу;
- виявити особливості механізму фазоутворення барійвмісних цементів нового класу, а також інтервали варіювання технологічних факторів, що визначають формування структури і заданого фазового складу барійвмісних клінкерів;
- установити особливості механізму твердіння, процесів гідратації та формування структури цементного каменю барійвмісних цементів нового класу;
- розробити склади спеціальних барійвмісних цементів нового класу (високоміцних, радіаційно-, корозійно-, термо- та жаростійких) із заданими експлуатаційними показниками;
- розробити ресурсо- і енергозберігальну технологію одержання барійвмісних цементів нового класу з використанням відходів хімічної і металургійної галузей промисловості;
- розробити новий клас барійвмісних заповнювачів для радіаційностійких бетонів з високими експлуатаційними характеристиками;
- здійснити перевірку та випробування розроблених спеціальних барійвмісних цементів

нового класу і бетонів на їх основі, а також впровадити результати роботи у виробництво та навчальний процес.

Об’єкт дослідження – підсистеми чотирикомпонентної системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, сполуки й гетерогенні композиції фаз, що є основою спеціальних барійвмісних цементів нового класу.

Предмет дослідження – процеси взаємодії оксидів у системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, структуро- і фазоутворення барійвмісних клінкерів, кінетика й механізм гідратації, особливості формування комплексу заданих властивостей та експлуатаційних характеристик барійвмісних цементів нового класу спеціального призначення.

Методи дослідження. Дослідження будови барійвмісних систем $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ і $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ здійснювалося з залученням сучасних методів вивчення багатокомпонентних систем: термодинамічного, геометро-топологічного й фізико-хімічного. Визначення фазового складу клінкера, продуктів гідратації здійснювалося за допомогою взаємодоповнювальних методів фізико-хімічного аналізу: петрографічного, рентгенофазового, диференційно-термічного, електронно-мікроскопічного, інфрачервоної спектроскопії. Фізико-механічні й технічні властивості розроблених матеріалів визначалися згідно з діючими ДСТУ і міжнародними стандартами ISO. Дослідження радіаційної стійкості барійвмісних цементів і бетонів на їх основі здійснювалося в модельно-імітаційних умовах на лінійному прискорювачі ЛУ-10 і гамма-установці “Дослідник-1” з різними дозами і джерелами опромінення. Обробка експериментальних даних, а також оптимізація складів барійвмісних цементів і бетонів виконувалася з використанням методів планування експерименту, математичної статистики.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше отримано такі результати:

- теоретично обґрунтовано можливість створення нового класу барійвмісних цементів, яка базується на прогнозуванні необхідних комбінацій фаз з урахуванням фундаментальних законів термодинаміки в прикладному застосуванні до фазових рівноваг багатокомпонентної оксидної системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ у субсолідусній області;

- розраховано вихідні термодинамічні константи алюмінатів, силікатів і феритів барію, і сформовано термодинамічну базу даних для барійвмісних бінарних і потрійних сполук, що входять у досліджувану систему;

- отримано нові наукові дані щодо субсолідусної будови трикомпонентних псевдосистем $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, які входять у систему $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, вперше проведено теоретичні дослідження субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ і здійснено її тетраедрацію. Встановлено, що при температурі

1108 °C в системі відбувається перебудова конод, яка призводить до зміни субсолідусної будови досліджуваної системи;

- визначено принципи регулювання фазового складу матеріалів, що синтезуються в умовах різкого й повільного охолодження. Це детерміновано можливостями зворотності термодинамічної рівноваги в твердофазних реакціях у системі $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Виявлено, що при цілеспрямованому синтезі барійвмісних цементів заданого фазового складу, які належать до елементарних тетраедрів системи з високим ступенем асиметрії, а також до концентраційних областей цієї системи зі змінюваною тетраедрацією у результаті оборотності твердофазних реакцій, необхідно забезпечити високу точність дозування вихідних сировинних компонентів;

- встановлено кінетичні закономірності твердофазних процесів у чотирикомпонентній системі $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ та її псевдопотрійних системах, визначено швидкості реакцій фазоутворення барійвмісних цементів нового класу та енергію активації процесів, а також виявлено, що фазоутворення у барійвмісних системах відбуваються за рахунок реакцій у твердій фазі й достатньо описуються рівнянням Гінстлінга-Броунштейна. Помітне уповільнення швидкості фазоутворення барійзалізовмісних клінкерів спостерігається в інтервалі температур 1000 – 1100 °C, що обумовлено інгібуванням реакцій синтезу дисоціації вуглекислого барію, яка відбувається більш активно, завдяки присутності у сировинній суміші оксиду заліза, який знижує температуру початку його розкладання на 150 - 200 °C, відповідно до ефекту Хедвала. Для клінкерів, що не містять оксид заліза, аналогічний ефект спостерігається при температурі 1300 °C;

- з залученням сучасних фізико-хімічних методів аналізу встановлено, що основними фазами спеціальних барійвмісних цементів нового класу залежно від їх заданого мінералогічного складу є дібарієвий і монобарієвий ферит, дібарієвий силікат, моноалюмінат барію;

- вивчено особливості процесів гідратації і механізму твердіння барійвмісних цементів нового класу, разом з тим встановлено, що взаємодія з водою розроблених в'язучих матеріалів починається практично миттєво і протікає аналогічно реакціям гідратації окремих фаз, що входять до клінкеру заданого складу. Виявлено, що основними продуктами гідратації є гідроалюмінати, гідросилікати і гідроферити барію, які в процесі твердіння утворюють поліфазний високоміцний конгломерат.

Практичне значення одержаних результатів.

Для забезпечення захисту і стабільності функціонування складних технологічних систем експериментально доведено можливість використання розроблених спеціальних барійвмісних цементів нового класу поліфункціонального призначення в умовах впливу гамма-випромінювання і високих температур (1200 – 1800 °C) за рахунок високих експлуатаційних характеристик розроблених матеріалів; для цементування “надгарячих” нафтових і газових свердловин; а також як корозійностійка футеровка теплонапружених ділянок високотемпературних агрегатів, у тому числі й

магнієвих електролізерів; як зв'язку при виготовленні феримагнітної кераміки складної конфігурації.

Розроблено ресурсо- та енергоощадну технологію одержання спеціальних барійвмісних цементів нового класу (з використанням відходів хімічної і металургійної галузей промисловості, температура випалу клінкерів – 1200 °С), а також технічну документацію на випуск дослідно-промислових партій. В умовах Харківського дослідного цементного заводу та ВАТ “Балцем” випущено дослідно-промислово та промислово партії спеціальних цементів нового класу з високими фізико-механічними властивостями. Розроблено склади бетонів з високими фізико- і термомеханічними показниками: об'ємна вага – 4400–4700 кг/м³, міцність на стиск у віці 7 діб твердіння – 50–80 МПа, поруватість 18–19 %, ТКЛР – $(7,0 - 8,0) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, термостійкість більш 20 теплотмін, коефіцієнт пропускання гальмового опромінення 0,4 – 0,5, розміщення в інтервалі температур 100–1000 °С – 13,0–15,0 %, температура служби 1200 – 1800 °С. Визначено ресурс служби розроблених барійвмісних цементів нового класу і бетонів на їх основі, що складає 250 років. Впровадження розроблених матеріалів здійснено в ізотопній лабораторії ІПКіК НАН України та на установці “ЕЛІУС” Інституту високих технологій ХНУ ім. В.Н. Каразіна, технічна новизна розроблених цементів і бетонів на їх основі підтверджена патентами України на винаходи №№ 21050 А, 33189 А, 56049 А, 57398 А.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки, наведені в дисертаційній роботі, використовуються у навчальному процесі при викладанні дисциплін “Загальна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів”, “Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів”, “Виробництво теплоізоляційних та радіаційностійких матеріалів” Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, а також у Національному державному університеті ім. В.М. Каразіна у курсі “Сучасні неметалеві матеріали” та виконанні дипломних науково-дослідних робіт.

Особистий внесок здобувача. Всі положення дисертаційної роботи, які виносяться на захист, отримані здобувачем одноосібно, серед них: визначення цілей і задач, пов'язаних з виконанням дисертаційної роботи, створення бази термодинамічних даних, проведення теоретичних досліджень багатокомпонентних барійвміщуючих систем та визначення їх характеристик, встановлення взаємозв'язку елементарних трикутників та тетраєдрів в означених системах, проведення експериментальних досліджень, математична обробка, аналіз та інтерпретація наукових результатів, узагальнення отриманої інформації і формулювання висновків. Здобувач брала безпосередню участь у постановці й реалізації методик лабораторних досліджень, розробці ресурсо- та енергоощадної технології одержання барійвмісних цементів, а також технологічних рекомендацій і їх промислової реалізації.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: Міжнародних науково-технічних конференціях “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье” (м. Харків, 1993, 1995, 1996, 1997 рр.); “Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций”, Ч.1 “Энерго- и ресурсосбережение и экологические аспекты в силикатной технологии” (м. Белгород, Росія, 1995 р.); “Розвиток технічної хімії в Україні” (м. Харків, 1995 р.); “Эффективные огнеупоры на рубеже XXI столетия” (м. Харків, 2000 р.); “Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов” (м. Мінськ, Беларусь, 2000 р.); “Охрана навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів” (м. Донецьк, 2001 р.); “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” (м. Харків, 2001, 2002, 2003 рр.); “Химия и современные технологии” (м. Дніпропетровськ, 2003 р.); Всеросійській нараді “Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики” (м. Москва, 1995 р.); Міжнародних конгресах з хімії та хімічної інженерії “Chisa” (м. Прага, Чехія, 1996, 2000 рр.); Міжнародних конференціях “Ibausil” (м. Веймар, Німеччина, 1997, 2003 рр.); XVI Международном съезде по общей и прикладной химии (м. Москва, 1998 р.); Міжнародному симпозиумі “Cement and Concrete Technology in the 2000s” (м. Стамбул, Туреччина, 2000 р.); науково-дослідній конференції “Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів” (м. Дніпропетровськ, 2003 р.); III Міжнародній науково-технічній конференції “Композиційні матеріали” (м. Київ, 2004), а також на науково-методологічних семінарах кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” (1992 – 2004 рр.).

Публікації. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 70 наукових працях, а саме: 42 статтях (з них 32 статті в наукових фахових виданнях), 4 патентах України на винахід та 24 тезах. У публікаціях відображено основні теоретичні та експериментальні результати дисертації.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 8 розділів, висновків, 20 додатків. Повний обсяг дисертації складає 435 сторінок; 62 ілюстрації по тексту, 45 ілюстрацій на 45 сторінках; 40 таблиць по тексту; 24 таблиці на 28 сторінках; 15 додатків на 47 сторінках; список використаних літературних джерел з 282 найменувань на 28 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету досліджень та шляхи її досягнення, висвітлено наукове та практичне значення результатів досліджень, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури з питань особливостей будови барійвмісних багатокомпонентних систем, а також прогресивних тенденцій у світовій практиці щодо використання захисних матеріалів в атомній енергетиці. Систематизовано дані вітчизняних та закордонних авторів про сучасні розробки в області будови барійвмісних систем, одержання захисних цементів та бетонів, їх властивості.

Аналіз досліджень в області захисних бетонів показав, що в'язучі матеріали, які використовуються в радіаційностійких бетонах (портландцемент, глиноземний, магнезіальний та інші), мають низку суттєвих недоліків: низька захисна здатність проти дії жорсткого гамма-випромінювання та температурних навантажень, тому що в їх складі відсутні нетрадиційні для класичних в'язучих матеріалів елементи з великою атомною масою: Ва, Fe, Се, Pb. Таким чином, перспективним напрямком у сучасному матеріалознавстві є створення вітчизняних спеціальних цементів нового класу поліфункціонального призначення з комплексом заданих властивостей на основі композицій системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, яка містить бінарні та потрійні сполуки з високою молекулярною масою, значними характеристиками коефіцієнту масового поглинання гамма-випромінювання та механічною міцністю; однак створення таких цементів неможливе, тому що в літературі відсутні відомості стосовно будови барійвмісних систем.

Узагальнення літературних даних щодо будови систем дозволило встановити, що потрійні системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ вивчено недостатньо в області, яка багата оксидом барію, а дослідження системи $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та чотирикомпонентної системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ не проводились, що викликає значні труднощі в створенні теоретичної концепції щодо отримання нового класу спеціальних цементів на основі барійвмісних систем.

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

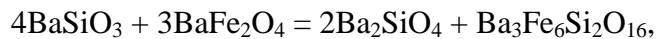
У третьому розділі представлено теоретичні дослідження субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та потрійних барійвмісних підсистем $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, які входять до її складу, з метою теоретичного обґрунтування можливості прогнозування синтезу фаз в заданій комбінації та створення на їх основі нового класу спеціальних цементів поліфункціонального призначення.

Проведенню досліджень барійвмісних систем в області субсолідуса передували розрахунки відсутніх у довідниках термодинамічних констант барійвмісних сполук: ΔH^0_{298} , S^0_{298} , ΔG^0_{298} , $C_p = f(T)$, що дозволило систематизувати і сформувані термодинамічну базу даних бінарних та потрійних сполук, необхідну для проведення термодинамічного аналізу взаємних реакцій у системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ і її потрійних підсистемах. Дослідження будови системи $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (рис. 1) проведено вперше, також внесено корективи щодо субсолідусної будови потрійних систем

$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2, 3) з урахуванням усіх стабільних фаз при температурі 1300°C . Зазначені системи розбито на елементарні трикутники та побудовано топологічні графи їх взаємозв'язку (рис. 1, 2), визначено характеристики конод і встановлено стабільні пари співіснуючих у системах фаз. З залученням термодинамічного методу аналізу вперше проведено теоретичні дослідження чотирикомпонентної системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в області субсолідуса з урахуванням 22 бінарних та 5 потрійних стабільних фаз та виконано високотемпературну тетраедрацію системи (рис. 4). Встановлено, що для розбивки системи необхідна наявність дванадцяти “внутрішніх” конод, які проходять у тривимірному просторі концентраційного тетраедру $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{-Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{-BaFe}_2\text{O}_4$; $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{BaAl}_2\text{Si}_6\text{-BaFe}_2\text{O}_4$; $\text{BaAl}_2\text{Si}_6\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$; $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-BaFe}_2\text{O}_4$; $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і $\text{BaAl}_2\text{Si}_6\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, які визначають наявність 35 елементарних тетраедрів у субсолідусній області. Характеристику фаз системи наведено в табл. 1.

Для вивчення взаємозв'язку елементарних тетраедрів побудовано топологічний граф (рис.4), відповідно до формули Ейлера число ребер дорівнює 45. У системі є 45 комбінацій фаз по 3, які не виходять безпосередньо з підсистем; наявність у графі трьох вершин зі ступенем 4 свідчить про те, що є 3 “вставних” тетраедри, в яких на поверхню концентраційного тетраедра $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ не виходить жодна грань. На графі є одна висяча точка, яка відповідає тетраедру 1, в якого три грані з чотирьох виходять на поверхню концентраційного тетраедру системи. Побудований граф є плоским, без “увяжних” перетинів ребер.

Аналіз термодинамічних розрахунків дозволив встановити, що при температурі 1108 °С відбувається зміна напрямку перебігу твердофазної реакції:



який обумовлює стабільність комбінацій фаз $\text{Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ та Ba_2SiO_4 , не виявленої у високотемпературній області при температурі понад 1108 °С. У зв'язку з цим у системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ відбувається перебудова конод, що призводить до зміни субсолідусної будови зазначеної системи. Встановлено, що у низькотемпературній області для розбивки концентраційного тетраедра $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ необхідна наявність 9 “внутрішніх” конод: $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{-Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaAl}_2\text{SiO}_6$; $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$; $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Ba}_4\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$; $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6\text{-Ba}_3\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, які організують в субсолідусній області 33 елементарні тетраедри.

На основі проведених розрахунків було здійснено оцінку температур плавлення та складів евтектик для бінарних, потрійних та четверних перерізів системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, встановлено, що композиції, які у своєму складі мають ферити барію, можуть бути використані в установках з температурою експлуатації до 1200 °С, а композиції на основі алюмінатів та силікатів барію – до 1800 °С.

Таким чином, проведення досліджень субсолідусної будови системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}$

SiO₂, а також її тетраедрація, є базою для створення теоретичної концепції отримання спеціальних цементів поліфункціонального призначення на основі вказаної системи. Це дозволить прогнозувати фазовий склад барійвмісних клінкерів цементів з комплексом заданих властивостей за рахунок наявності сполук, які знаходяться у вершинах елементарного тетраедра, та з урахуванням технологічних особливостей їх одержання.

Таблиця 1

Характеристика фаз системи BaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂

№ п/п	Фаза	Кількість співіснуючих фаз	Кількість елементарних тетраedrів	Сумарний об'єм існування, %	Імовірність існування
1	BaO	3	1	2,032	0,00051
2	Al ₂ O ₃	4	2	179,338	0,04483
3	Fe ₂ O ₃	9	8	674,701	0,16868
4	SiO ₂	5	3	479,974	0,11999
5	BaAl ₁₂ O ₁₉	7	5	202,697	0,05067
6	BaAl ₂ O ₄	8	6	105,192	0,02630
7	Ba ₃ Al ₂ O ₆	4	2	10,844	0,00271
8	B ₄ Al ₂ O ₇	5	3	5,377	0,00134
9	B ₈ Al ₂ O ₁₁	5	3	4,244	0,00106
10	BaFe ₁₂ O ₁₉	8	9	153,929	0,03848
11	BaFe ₂ O ₄	9	10	133,434	0,03336
12	Ba ₂ Fe ₂ O ₅	5	4	39,635	0,00991
13	Ba ₃ Fe ₂ O ₆	8	6	20,372	0,00509
14	Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃	4	2	2,284	0,00057
15	BaSi ₂ O ₅	4	2	74,282	0,01857
16	Ba ₃ Si ₅ O ₁₃	4	2	6,646	0,00166
17	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	4	2	3,060	0,00077
18	Ba ₂ Si ₃ O ₈	5	3	11,005	0,00275
19	BaSiO ₃	6	4	33,149	0,00829
20	Ba ₂ SiO ₄	11	9	90,899	0,02273
21	Ba ₃ SiO ₅	6	4	6,019	0,00151
22	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	4	2	408,400	0,10210
23	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	16	19	820,636	0,20516
24	BaAl ₂ SiO ₆	7	8	156,252	0,03906
25	Ba ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆	8	8	135,955	0,03399
26	Ba ₄ Fe ₂ Si ₄ O ₁₅	4	3	10,884	0,00272
27	Ba ₃ Fe ₆ Si ₂ O ₁₆	11	10	228,760	0,05719
	Сума	-	-	4000,000	1,00000
	Максимум	16	19	820,636	0,20516
	Мінімум	3	1	2,032	0,00051

У четвертому розділі наведено експериментальні дані щодо підтвердження будови чотирьохкомпонентної системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та барійвмісних потрійних підсистем. Синтезовано потрійні сполуки та надано оцінку їх гідравлічній активності. Встановлено, що сполуки

$BaAl_2SiO_6$, $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$, $BaAl_2Si_2O_8$ виявляють в'язучі властивості тільки у гідротермальних умовах і мають міцність на стиск 26 МПа, 102 МПа та 26 МПа відповідно, а сполуки $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$ та $Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$ в'язучих властивостей не мають. Експериментально встановлено наявність конод у системі $BaO-Al_2O_3-SiO_2$: $BaAl_2Si_2O_8-SiO_2$; у системі $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$: $BaAl_{12}O_{19}-Fe_2O_3$, $BaFe_{12}O_{19}-BaAl_2O_4$, $Ba_2Fe_2O_5-BaAl_2O_4$, $BaAl_2O_4-Ba_3Fe_2O_6$; у системі $BaO-Fe_2O_3-SiO_2$: $Ba_3SiO_5-Ba_3Fe_2O_6$, $Ba_2SiO_4-Ba_3Fe_2O_6$, $Ba_2SiO_4-Ba_2Fe_2O_5$, $Ba_2SiO_4-BaFe_2O_4$, $BaSiO_3-BaFe_2O_4$, $BaSiO_3-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$, $BaSiO_3-Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$, $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}-Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$, $Ba_2Si_3O_8-Ba_4Fe_2Si_4O_{15}$, $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}-Ba_2Si_3O_8$, $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}-Ba_5Si_8O_{21}$, $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}-Ba_3Si_5O_{13}$, $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}-BaSi_2O_5$, $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}-SiO_2$, $Ba_3Fe_6Si_2O_{16}-Fe_2O_3$, $BaFe_{12}O_{19}-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$, $BaFe_2O_4-Ba_3Fe_6Si_2O_{16}$; та у системі $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ наявність трикутників: $BaAl_2O_4-Ba_2Fe_2O_5-Ba_3Fe_2O_6$; $BaAl_2O_4-Ba_2Fe_2O_5-Ba_2SiO_4$; $BaAl_2O_4-Ba_2Fe_2O_5-BaFe_2O_4$; $BaAl_2O_4-Ba_2SiO_4-Ba_3Al_2O_6$; $Ba_2Fe_2O_5-Ba_2SiO_4-BaFe_2O_4$; і тетраедра $BaAl_2O_4-Ba_2Fe_2O_5-Ba_2SiO_4-BaFe_2O_4$.

У результаті проведених термодинамічних розрахунків та експериментальних досліджень встановлено співіснування стабільних фаз у трикомпонентних системах $BaO-Al_2O_3-SiO_2$, $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$, $BaO-Fe_2O_3-SiO_2$ та чотирикомпонентній системі $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень особливостей процесів фазоутворення спеціальних цементів нового класу на основі композицій систем $BaO-Al_2O_3-SiO_2$, $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$, $BaO-Fe_2O_3-SiO_2$, $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ та встановлено кінетичні закономірності їх протікання, а також послідовність утворення мінералів. Випал відбувався в інтервалі температур 900–1400 °С з ізотермічною витримкою при максимальній температурі 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 та 3 години. В результаті аналізу кінетичних досліджень встановлено, що процеси фазоутворення, які відбуваються при синтезі барійвмісних цементів, з помітною швидкістю починають протікати вже при температурі 900 °С і закінчуються при 1400 °С залежно від заданого фазового складу. У початковий період протікання процесу швидкість лімітується хімічною взаємодією сировинних компонентів на межі розподілу фаз. Тільки після утворення безперервного шару продуктів твердофазних реакцій швидкість процесу визначається дифузійним характером, про що свідчить лінійна залежність швидкості реакції фазоутворення від терміну випалу. Розраховано енергію активації процесів фазоутворення, що дорівнює 102,5 кДж/моль для клінкерів, які не містять оксиду заліза, та 15,23 – 33,04 кДж/моль для барійзалізовмісних клінкерів (рис. 5).

З'ясовано, що для барійзалізовмісних клінкерів в інтервалі температур 1000 – 1100 °С спостерігається помітне зниження швидкості процесів фазоутворення, обумовлене інгібуванням реакцій синтезу активною дисоціацією вуглекислого барію. Зумовлено це тим, що оксид заліза, присутній у сировинній суміші, знижує температуру його розкладу на 150 – 200 °С. Зниження швидкості для барійвмісних клінкерів, які не містять оксиду заліза, спостерігається при температурі 1300 °С.

Визначено технологічні параметри синтезу барійвмісних цементів нового класу: температура синтезу 1200 – 1400 °С залежно від фазового складу клінкера, ізотермічна витримка при максимальній температурі складає 2 години.

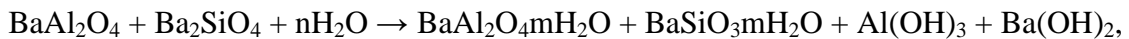
Із залученням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу досліджено фазовий склад барійвмісних клінкерів спеціальних цементів нового класу. Встановлено, що основними фазами барійвмісних цементів є дибарієвий силікат, дибарієвий і монобарієвий ферити та моноалюмінат барію залежно від заданого мінералогічного складу. Утворення їх починається з помітною швидкістю при температурі 900 °С. Встановлено, що розрахунковий склад барійвмісних клінкерів з достатньою вірогідністю відповідає кількісному та якісному співвідношенню фаз у реальних клінкерах, що дає можливість цілеспрямованим синтезом отримувати спеціальні цементи заданого фазового складу на основі композицій системи $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

У шостому розділі наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів гідратації та механізму твердіння спеціальних барійвмісних цементів нового класу. Останні, як і портландцемент, складаються з різних бінарних мінералів, що при взаємодії з водою обумовлюють їх тужавіння та твердіння з утворенням гідратних фаз. Тимчасово виникають пересичені та нестабільні розчини, з яких викристалізуються тверді речовини, що приходять в рівновагу з гідратованими сполуками. Гідратація розроблених спеціальних цементів протікає згідно з гідратацією фаз, що входять до складу клінкеру.

За результатами досліджень складу рідкої фази при взаємодії окремих мінералів BaAl_2O_4 , Ba_2SiO_4 , $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, які мають в'язучі властивості, та барійвмісних цементів з водою, встановлено, що процес протікає енергійно відразу після затворення їх водою. Взаємодія BaAl_2O_4 з водою практично закінчується до 0,5 години, коли рідка фаза максимально насичується водою та утворюється локальна рівновага у процесі розчинення у воді мінералу з подальшим зрушенням рівноваги за рахунок утворення кристалогідратів. Взаємодія Ba_2SiO_4 з водою відбувається інакше. Склад рідкої фази обумовлений тільки наявністю оксиду барію, вміст якого різко підвищується впродовж 0,5 години, а потім знижується до початкових значень (0,25 години) та знову зростає. Відсутність SiO_2 у складі рідкої фази обумовлена його активністю до гідроксиду барію. Початковий етап у цьому випадку характеризується розчиненням мінералу з утворенням високоосновних метастабільних формацій, які відрізняються визначною тенденцією до поступового розчинення та переходу в рівноважний стан. Взаємодія $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ з водою характеризується наявністю інкубаційного періоду впродовж 0,25 – 0,50 години, коли в розчині фіксується тільки оксид заліза. Після першої години рідка фаза поступово насичується не тільки оксидом заліза, але й оксидом барію. Процес гідратації барійвмісних цементів нового класу має деяку подібність з гідратацією окремих фаз, які входять до складу клінкерів, однак також має і свої особливості. Гідратація алюмінату барію відбувається за кризьрозчинним механізмом у дві стадії: спочатку процес протікає інтенсивно, а потім настає стабілізація, відношення BaO до Al_2O_3 у розчині еквімолекулярне та практично постійне впродовж усього процесу гідратації. Процес гідратації дибарієвого силікату та дибарієвого фериту відбувається за топохімічним механізмом.

Таким чином, на підставі проведених досліджень встановлено, що механізм процесу взаємодії барійвмісних цементів нового класу залежно від фазового складу відбувається за схемою:

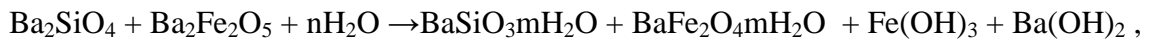
BAS-цементу



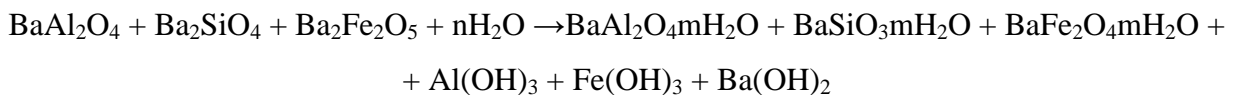
BAF- цементу



BFS- цементу



BAFS- цементу



З залученням комплексу фізико-хімічних методів аналізу досліджено фазовий склад та структуру цементного каменя (рис. 6) і встановлено, що при взаємодії барійвмісних цементів нового класу з водою в першу чергу утворюється значна кількість ізотропної гелевидної маси, з якої викристалізуються метастабільні високоосновні новоутворення залежно від фазового складу цементу, а саме: гідроалюмінати, гідросилікати та гідроферити барію, які при тривалих процесах знижують основність розчину з виділенням гідроксидів заліза, алюмінію та барію, як в колоїдному, криптокристалічному, так і в кристалічному стані, що забезпечує високі міцності затверділому цементному каменю.

У сьомому розділі наведено результати експериментальних досліджень щодо визначення фізико-хімічних і технічних властивостей цементів нового класу спеціального призначення на основі композицій чотирикомпонентної системи $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ та потрійних барійвмісних систем, які входять до її складу та їх оптимізації.

Визначено оптимальні підсистеми перспективні з точки зору одержання нового класу спеціальних цементів поліфункціонального призначення з високими експлуатаційними характе-

тиками, : у системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ – переріз $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$; у системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ – переріз $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{BaFe}_2\text{O}_4$; у системі $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ – переріз $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaFe}_2\text{O}_4$; у чотирикомпонентній системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ – переріз $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

З залученням симплекс-гранчастого методу планування експерименту спрогнозовано основні властивості та фазовий склад синтезованих спеціальних цементів на основі композицій перспективних перерізів барійвмісних потрійних та чотирикомпонентної систем та отримано математичні моделі залежності міцності (σ) та коефіцієнту масового поглинання гама-випромінювання (μ) від фазового складу:

переріз $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$

$$Y_{\sigma} = 60,6x_1 + 50,6x_2 + 28,5x_3 + 105,6x_1x_2 + 6,6x_1x_3 - 6,2x_2x_3 + 190,5x_1x_2x_3,$$

$$Y_{\mu} = 206,4x_1 + 275,7x_2 + 270,1x_3 - 1,76x_1x_2 + 0,2x_1x_3 + 0,2x_2x_3 + 270,5x_1x_2x_3,$$

де x_1, x_2, x_3 – відносний склад фаз відповідно $\text{BaAl}_2\text{O}_4, \text{Ba}_2\text{SiO}_4, \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$;

переріз $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{BaFe}_2\text{O}_4$

$$Y_{\sigma} = 60,6x_2 + 6,4x_3 + 158,8x_1x_2 + 45,6x_1x_3 - 82,8x_2x_3 + 798,0x_1x_2x_3,$$

$$Y_{\mu} = 275,7x_1 + 206,4x_2 + 299x_3 + 7,2x_1x_2x_3,$$

де x_1, x_2, x_3 – відносний склад фаз відповідно $\text{BaFe}_2\text{O}_4, \text{BaAl}_2\text{O}_4, \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$;

переріз $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaFe}_2\text{O}_4$

$$Y_{\sigma} = 35,3x_1 + 50,6x_2 + 84,9x_1x_2 + 48,2x_1x_3 + 56,8x_2x_3 + 106,8x_1x_2x_3$$

$$Y_{\mu} = 291,2x_1 + 275,7x_2 + 275,7x_3 - 75,7x_1x_2x_3$$

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

переріз $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

$$Y_{\sigma} = 50,6x_1 + 60,6x_2 + 35,3x_3 + 122,9x_1x_2 - 10,2x_1x_3 + 133,1x_2x_3 + 51,4x_1x_2x_3$$

$$Y_{\mu} = 275,7x_1 + 206,4x_2 + 291,2x_3 + 2,0x_1x_2 + 2,0x_1x_3 + 26,7x_1x_2x_3$$

де x_1, x_2, x_3 – відносний склад фаз відповідно $\text{Ba}_2\text{SiO}_4, \text{BaAl}_2\text{O}_4, \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Встановлено залежність фізико-механічних і захисних властивостей барійвмісних спеціальних цементів нового класу від їх мінералогічного складу та співвідношення основних фаз у клінкері, а саме: захисні властивості матеріалу зростають за рахунок підвищення кількості $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6, \text{Ba}_2\text{SiO}_4, \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, а наявність фаз $\text{BaAl}_2\text{O}_4, \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ значно впливає на фізико-механічні характеристики, що дозволяє отримувати на основі композицій системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ швидкоотвердні та швидкоотжувкі високоміцні цементи (міцність на стиск після 28 діб твердіння складає 70 – 80 МПа).

Показано, що для отримання високоміцних барійвмісних цементів цілеспрямованим синтезом значну роль відіграють технологічні параметри їх отримання, тому що у клінкері повинен

зберігатися не тільки його заданий фазовий склад, але й співвідношення основних мінералів. Аналізуючи експериментальні дослідження, визначено технологічні параметри синтезу для BFS-клінкеру – температура випалу – 1250°C , BAF-клінкеру – температура випалу – 1300°C , BAFS-клінкеру – 1350°C , ізотермічна витримка для означених клінкерів – 2 години, для BAS-клінкеру – температура випалу – 1400°C , ізотермічна витримка – 3 години.

Дана оцінка фізико-механічних і фізико-технічних властивостей одержаних барійвмісних спеціальних цементів, визначено оптимальні склади: у системі $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3 - 50\%\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 50\%\text{BaFe}_2\text{O}_4$; у системі $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 - 50\%\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 50\%\text{BaAl}_2\text{O}_4$; у системі $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 - 25\%\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 75\%\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; у системі $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 - 20\%\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 20\%\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 60\%\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Встановлено, що розроблені барійвмісні цементи нового класу в системі $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ залежно від фазового складу відносяться до гідравлічних чи повітряних в'язучих, які швидко тужавіють (початок тужавіння від 25 хвилин до 1 години, кінець тужавіння від 1 до 2 годин), мають низьке водоцементне відношення ($0,16 - 0,24$), є швидкотвердними (у віці 1 доби твердіння міцність на стиск складає $30 - 50$ МПа), високоміцними матеріалами (міцність на стиск у віці 28 діб твердіння досягає $60 - 80$ МПа), з високим коефіцієнтом масового поглинання гамма-променів – $240 - 290$ cm^2/g . Визначено ступінь розміщення одержаних матеріалів в інтервалі температур $100 - 1200^{\circ}\text{C}$, встановлено, що при температурах $300 - 500^{\circ}\text{C}$ цей показник не перевищує 15% , а при подальшому нагріванні міцність зростає за рахунок ущільнювання продуктів гідратації цементного каменя, укрупнення кристалів та їх зростків, вода у структурі гідратованого цементу має цеолітний характер і видаляється у широкому температурному діапазоні; цьому також сприяє і наявність кристалічної структури алюмінатів барію, яка має міцні зв'язки $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$, що суттєво відрізняє барійвмісні цементи від відомих захисних в'язучих матеріалів на основі кальційвмісних сполук.

За допомогою прискорювачів електронів можливо експресивно не тільки зробити оцінку радіаційної стійкості матеріалу, але й прогнозувати їх поведінку при великих флюенсах нейтронів. В умовах ННЦ “ХФТГ” (м. Харків) із залученням імітаційного методу на ЛЕУ-10 (технічні параметри випромінювання: $E = 12,4$ МеВ, $J = 1,84$ $\text{мкА}/\text{см}^2$, $\Phi = 2 \cdot 10^{16}$ ел/ см^2 , $D_{\text{п}} = 6 \cdot 10^6$ Гр), а також на експериментальній установці гама-квантів “Дослідник-1” ($D_{\text{п}} = 6 \cdot 10^6$ Гр, потужність дози $0,16$ Гр/с) ХНУ ім. В.Н. Каразіна досліджено захисні властивості барійвмісних цементів нового класу. Для оцінки радіаційної стійкості спеціальних цементів прийнято інтегральну дозу поглинання, при якій міцність матеріалу зменшується на 50% за умови, що матеріал зберігає цілісність та може використовуватися у подальшому. Саме ця характеристика найбільш чутлива до дії іонізуючого випромінювання, оскільки у конструкціях захисту матеріал у більшому ступені зазнає дію стискувальних зусиль. Результати досліджень наведено в табл. 2 та на рис.7.

Розроблені барійвмісні цементи після дії випромінювання не змінили зовнішнього вигляду і розмірів, макро- і мікротріщини відсутньо. Показано, що позитивний ефект на захисні властивості при поглинанні гама-квантами або електронами барійвмісних цементів, виявляє наявність оксидів барію та заліза, а також їх кількість. У діапазоні доз $(1 - 6) \cdot 10^6$ Гр радіаційний ефект виявляється в підвищенні міцності на стиск на 5 – 30 % (рис. 7). З метою прогнозування захисних властивостей барійвмісних цементів на підставі експериментальних даних та математичних розрахунків побудована симплекс-діаграма “склад-властивість”, яку наведено на рис. 8.

Таблиця 2

Вплив випромінювання на міцність оптимальних складів барійвмісних цементів

№№ складу	Хімічний склад цементів, мас. %				Міцність на стиск, МПа		
	BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	до опромінювання	після дії гама-квантів	після дії електронів
1	74,69	-	17,12	8,19	56,0	60,0	78,0
2	68,80	9,98	17,12	4,10	58,0	65,0	66,0
3	64,34	9,98	25,68	-	57,0	60,0	58,0
4	70,22	-	25,68	4,10	56,0	59,0	94,0

Аналіз одержаних результатів показав, що міцність спеціальних цементів на основі композицій системи BaO–Al₂O₃–Fe₂O₃–SiO₂ після опромінювання зросла у 1,1– 1,8 рази. Це пояснюється наявністю в продуктах гідратації значної кількості колоїдної маси, яка під дією випромінювання ущільнюється і призводить до зміцнення структури цементного каменя.

У розділі вісім розглянуто проблему створення ресурсо- та енергоощадної технології виробництва барійвмісних спеціальних цементів нового класу. Запропонована автором технологія адаптована до існуючих умов виробництва та не потребує капітальних вкладень і переоснащення відповідних видів обладнання. Однак слід визначити особливості розробленої технології отримання спеціальних цементів нового класу.

Підготовку сировинної суміші слід проводити тільки у вигляді шламу, тому що саме такий засіб виробництва дозволить забезпечити високу дисперсність (питома поверхня – 320–350 м²/кг) та високоякісну гомогенізацію, що буде суттєво сприяти протіканню твердофазних реакцій при випалі

клінкеру. Однією з умов одержання високоміцних барійвмісних цементів є обов'язкове дотримання точності дозування сировинних компонентів, тому що навіть незначне відхилення від розрахункового складу призведе до зміни фазового складу клінкеру й властивостей цементу. Розрахунок сировинної суміші і її випал необхідно проводити відповідно до заданого фазового складу клінкеру в інтервалі температур 1200–1400 °С з ізотермічною витримкою 2 години. Фізико-механічні випробування розроблених цементів проводять згідно з державним стандартом з урахуванням співвідношення об'ємної насипної маси цементу і заповнювача.

Аналіз стану сировинної і техногенної бази України показав, що на багатьох промислових підприємствах різних галузей промисловості накопичені відходи, які за своїм хімічним та фазовим складом можуть бути використані для виробництва спеціальних цементів нового класу. У результаті проведених досліджень барій-, залізо- та кремнійвмісних відходів хімічної і металургійної галузей промисловості встановлено, що за своїм хімічним складом барійвмісні відходи виробництва амінокапронової кислоти, кремнійвмісні відходи виробництва помельних тіл, а також залізовмісні

відходи (окалина, піритні недогарки, шлами) можуть бути використані як вихідні сировинні матеріали для виробництва барійвмісних цементів поліфункціонального призначення. Отримані в умовах Харківського дослідного цементного заводу, а також ВАТ “Балцем”, барійвмісні цементы на основі відходів (температура синтезу 1250 – 1300 °С) характеризуються термінами тужавіння: початок - 0,5 години; кінець – 1,4 години, міцність на стиск у віці 1 доби твердіння – 40 МПа, 3 діб – 55 МПа; 7 діб – 68 МПа, 28 діб – 65 МПа. Розроблена та апробована технологія отримання спеціальних цементів нового класу з використанням відходів промисловості є ресурсо- і енергозаощадна, впровадження якої дозволить значно поліпшити екологічний стан у промислових регіонах України, заощадити коштовні й дефіцитні сировинні матеріали, що істотно знизить собівартість готової

продукції без додаткових капітальних витрат. Економічний ефект від впровадження розробленої технології склав 500 тис. грн.

У результаті аналізу субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ встановлено можливість одержання не тільки захисних цементів, але й в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення, а саме: феримагнітних, вогнетривких, корозійностійких та тампонажних.

У системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отримані барійвмісні цементи з феримагнітними властивостями, визначені їх фізико-механічні та технічні показники залежно від фазового складу: водоцементне відношення – 0,12 – 0,14; термін тужавіння: початок – 0,58 – 0,80, кінець – 1,33 – 1,67 години; міцність на стиск у віці 1 доби – 12 – 42 МПа, 3 діб 18 – 58 МПа, 7 діб – 22 – 65 МПа, 28 діб 25 – 68 МПа; електричний опір - $5 \cdot 10^9$ Ом·м, температура точки Кюрі – 465 °С, коерцитивна сила - $140 \cdot 10^3$ А/м.

Розроблений барійвмісний цемент з феримагнітними властивостями може використовуватись в якості зв'язуючого при виготовленні виробів складної конфігурації з керамічних електротехнічних і композиційних матеріалів, отриманих за технологією бетонів на неорганічних в'язучих.

У системі $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ отримано тампонажні корозійностійкі барійвмісні цементи, визначено, що вони характеризуються залежно від фазового складу водоцементним відношенням – 0,22 – 0,24; терміном тужавіння: початок – 0,58 – 1,00 години, кінець – 1,00 – 1,67 години; міцністю на стиск у віці 1 доби – 15 – 18 МПа, 3 діб 25 – 27 МПа, 7 діб – 30 – 33 МПа, 28 діб 35 – 38 МПа; міцністю на згин – 5,2 – 5,5 МПа; розтіканням конусу цементного тіста – 180 – 190 мм; коефіцієнтом сульфатостійкості – 1. Випробування розроблених тампонажних розчинів проведені в БКП “Моноліт” (м. Констянтинівка Донецької області). Встановлено, що вони можуть бути використані для цементування “надгарячих” свердловин нафтових та газових свердловин.

У системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ отримано вогнетривкі корозійностійкі високоміцні барійвмісні цементи з високими експлуатаційними показниками: водоцементне відношення – 0,19 – 0,26; термін тужавіння: початок – 0,42 – 0,58 години, кінець – 0,58 – 1,00 години; міцність на стиск у віці 1 доби – 39 – 50 МПа, 3 діб 43 – 64 МПа, 7 діб – 56 – 87 МПа, 28 діб 58 – 82 МПа; ступенем розміцнення в інтервалі температур 100 – 1000 °С - до 15 %, вогнетривкістю – понад 1600 °С. Розроблені вогнетривкі барійвмісні цементи пройшли попередні випробування в умовах діяльного електролізу на ЗТМК (м. Запоріжжя). Встановлено, що за експлуатаційними властивостями вони не поступаються кращим світовим аналогам і є перспективними вогнетривкими матеріалами для футеровок теплонапружених ділянок високотемпературних агрегатів з агресивним середовищем.

Аналіз результатів досліджень барійвмісних цементів нового класу показав, що вони можуть бути використані як зв'язуючий компонент в захисних бетонах. Для отримання високоміцних бетонів із заданими експлуатаційними властивостями слід обрати вид заповнювачів, а також визна-

чити кількісне співвідношення його суміжних фракцій. З цієї точки зору викликають зацікавленість бінарні барійвмісні фази, а саме: моноферит та моносилікат барію, що мають значний коефіцієнт масового поглинання гама-квантів та фізико-хімічну спорідненість до в'язучої речовини матеріалу. Синтезовані при температурі 1000 – 1300 °С залежно від фазового складу барійвмісні заповнювачі характеризуються поруватістю 1–5 %, міцністю 80–100 МПа, коефіцієнтом масового поглинання гама-променів 240–275 см²/г, щільністю понад 4000 кг/м³, а також можуть вміщувати бор (до 3 мас. %), що значно покращує захисні властивості проти дії нейтронів. Розроблено математичну модель залежності основних властивостей бетону від його фракційного складу та оптимізовано кількісне співвідношення суміжних фракцій заповнювача для одержання захисних бетонів високої щільності, міцності та однорідності. Визначено основні фізико-механічні та технічні характеристики розроблених спеціальних бетонів на основі різних заповнювачів, як традиційних для радіаційностійких бетонів, так і синтезованих та запропонованих вперше феритів та силікатів барію (табл. 3).

Розроблені бетони можуть використовуватися при одночасній дії жорсткого опромінення гама-квантами та температурних навантажень. Встановлено, що бетони на основі барієвих заповнювачів в інтервалі температур 100 – 1000 °С мають низьку ступінь розміщення (до 15 %), що обумовлено процесами дегідратації цементного каменя; бетони на основі бариту не стійкі до дії високих температур, тому що кристали BaSO₄ мають значні розміри, а також велике та одночасно неоднакове температурне розширення по кристалографічних осях, що призводить, в цілому, до змін структури бетону. Більш висока стійкість бетонів на основі серпентиніту забезпечується малокристалізованою формою скальних порід, а також рівномірним в усіх напрямках та постійним при різних температурах температурним розширенням, ТКЛР розроблених бетонів складає $(7,0-8,0) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Дослідження захисних властивостей розроблених бетонів було проведено в умовах ННЦ “ХФТІ” (м. Харків) та ТОВ “Кермет-У”; як джерело опромінення було використано гальмове гама-квантове випромінювання, яке експонувалось протягом 12 годин, величина експозиційної дози складала $1,2 \cdot 10^8$ Р, при цьому температура досягала 40 °С, коефіцієнт пропускання гальмового гама-квантового випромінювання - $K(n,d)$ наведено в табл. 3.

Встановлено, що захисні властивості розроблених матеріалів проти дії гама-квантів залежать, в першу чергу, від щільності, поглинаюча здатність бетону зростає з ростом об'ємної маси. Встановлено, що за експлуатаційними показниками бетонні зразки не поступаються кращим світовим аналогам і рекомендовані для виготовлення екранів та конструкційних виробів, застосовуваних при одночасній дії жорсткого випромінювання та температурних навантажень. Розробки, які стали наслідком теоретичних і експериментальних досліджень, впроваджено в ізотопній лабораторії ІПКіК НАН України, на установці “ЕЛІУС” Інституту високих технологій ХНУ ім. В.Н. Каразіна як технічне рішення заміни штучних виробів на вогнетривкі набивні маси у магнієвому елек-

тролізері на ЗТМК (м. Запоріжжя).

Апробація та впровадження розробок у виробництво свідчать про правомірність використання встановлених закономірностей одержання спеціальних цементів нового класу на основі композицій чотирикомпонентної системи $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ поліфункціонального призначення.

Таблиця 3

Фізико-механічні та технічні властивості барійвмісних бетонів

Вид цементу	Заповнювачі	Міцність на стиск, МПа,			Поруватість, %	Щільність, кг/м ³	К (n,d)	Ступінь розміцнення при 100-1000 °С, %
		7 діб	28 діб	після дії γ -квантів				
BAFS-цемент	барит	56,0	58,0	63,0	19,0	4540	0,43	40,0
	ферит барію	66,0	68,0	72,0	18,0	4680	0,40	13,0
	силікат барію	58,0	60,0	65,0	18,4	4460	0,50	13,3
	сталева стружка	56,0	58,0	60,0	20,1	-	-	40,0
	чавунові ошурки	38,0	40,0	42,0	23,2	-	-	40,0
	серпентиніт	52,0	55,0	58,0	18,8	2850	0,55	26,3
BFS-цемент	барит	42,0	45,0	49,0	19,0	4560	0,42	42,0
	ферит барію	48,0	56,0	61,0	18,2	4700	0,40	13,8
	силікат барію	50,0	58,0	60,0	18,0	4440	0,50	14,8
	серпентиніт	43,0	47,0	48,0	18,8	2830	0,55	28,0
BAF-цемент	барит	42,0	44,0	46,0	19,0	4540	0,43	41,4
	ферит барію	52,0	61,0	65,0	18,0	4680	0,40	14,4
	серпентиніт	45,0	49,0	50,0	18,8	2820	0,55	28,4
BAS-цемент	барит	60,0	62,0	65,0	19,0	4510	0,45	40,0
	силікат барію	78,0	80,0	84,0	18,4	4440	0,50	13,8
	серпентиніт	58,0	58,0	60,0	18,8	2800	0,56	24,9

У додатках наведено акти випуску експериментальних, дослідно-промислових партій барійвмісних цементів та заповнювачів, а також технічні умови та технологічний регламент на їх виробництво, акти випробувань та впровадження, висновок санітарної експертизи.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-прикладну задачу - розроблено наукові засади технології одержання нового класу спеціальних цементів поліфункціональ-

ного призначення на основі композицій системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано такі висновки:

1. Обґрунтовано фізико-хімічні основи одержання нового класу спеціальних барійвмісних цементів, що базуються на фундаментальних законах термодинаміки в прикладенні до фазових рівноваг багатокomпонентної оксидної системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ у субсолідусній області та сформульовано основні принципи синтезу барійвмісних цементів нового класу спеціального призначення з комплексом заданих експлуатаційних характеристик та бетонів на їх основі.

2. Обґрунтовано принципову можливість синтезу спеціальних барійвмісних цементів нового класу поліфункціонального призначення на основі композицій підсистем $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ і $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, встановлено, що наявність в їх складі гідравлічно активних фаз з високим вмістом оксиду барію забезпечує в'яжучим матеріалам високу механічну міцність, вогнетривкість, радіаційну й корозійну стійкість.

3. Розраховано вихідні термодинамічні константи бінарних і потрійних барійвмісних сполук, які відсутні в довідковій літературі, і сформована база термодинамічних для сполук, що входять у чотириккомпонентну систему $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

4. Уточнено субсолідусну будову трикомпонентних псевдосистем $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, що входять у систему $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, з урахуванням усіх стабільних фаз при температурі 1300°C , побудовано топологічні графи взаємозв'язку елементарних трикутників і надано геометро-топологічну характеристику досліджених псевдосистем.

У результаті вперше проведених теоретичних та експериментальних досліджень субсолідусної будови чотириккомпонентної системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ з урахуванням 27 стабільних фаз (22 бінарних і 5 потрійних) визначено, що при температурі 1108°C в системі відбувається перебудова конод, що призводить до зміни субсолідусної будови зазначеної системи. Побудовано топологічні графи взаємозв'язку елементарних тетраедрів, надано геометро-топологічну характеристику системи. Встановлено, що для розбивки концентраційного тетраедра $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на елементарні тетраедри для високотемпературної області (вище 1108°C) необхідна наявність дванадцяти “внутрішніх” конод, що визначають існування 35 елементарних тетраедрів, а не дев'яти конод, характерних для низькотемпературної області цієї системи, що визначають існування 33 елементарних тетраедрів.

5. Теоретично обґрунтовано принципи одержання і регулювання фазового складу спеціальних барійвмісних цементів, що синтезуються в умовах різкого і повільного охолодження, детермінованих можливостями оборотності термодинамічної рівноваги в твердофазних реакціях системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, доведено, що розрахунковий склад барійвмісних клінкерів з достатньою вірогідністю відповідає кількісному і якісному співвідношенню фаз у реальних клінкерах, що дає

можливість цілеспрямованим синтезом одержувати спеціальні барійвмісні цементи заданого фазового складу.

6. Встановлено кінетичні закономірності та особливості твердофазних процесів у чотирикомпонентній системі $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ та її потрійних підсистемах, визначено швидкості реакцій фазоутворення барійвмісних цементів нового класу та енергію активації процесів, виявлено, що процеси фазоутворення відбуваються за рахунок реакцій у твердій фазі. Доведено, що залежність швидкості реакції фазоутворення від температури при синтезі спеціальних барійвмісних цементів в інтервалі температур 900 – 1400 °С має практично лінійний характер, що свідчить про перевагу твердофазних дифузійних процесів взаємодії сировинних компонентів.

7. Виявлено особливості механізму твердіння і процесів гідратації барійвмісних цементів нового класу й встановлено, що взаємодія з водою розроблених в'язучих матеріалів починається практично миттєво і протікає аналогічно реакціям гідратації окремих фаз, які входять до клінкера заданого складу, внаслідок чого в процесі твердіння має місце як скрізьрозчинний, так і топохімічний механізми. Встановлено, що при взаємодії барійвмісних цементів з водою, у першу чергу, утворюється значна кількість ізотропної гелевидної маси, з якої викристалізуються метастабільні високоосновні новоутворення - гідроалюмінати, гідросилікати і гідроферити барію, які при тривалих процесах твердіння знижують основність розчину з виділенням гідроксидів заліза, алюмінію і барію, синтезується складний конгломерат гідратних новоутворень як у колоїдному, криптокристалічному, так і кристалічному стані, що приводить до утворення високоміцного цементного каменя.

8. В результаті проведених досліджень будови чотирикомпонентної системи $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ та її потрійних підсистем оптимізовано області складів і розроблено спеціальні барійвмісні цементи нового класу, котрі залежно від фазового складу належать до гідравлічних чи повітряних в'язучих матеріалів, є швидкотужавкими (початок тужавіння від 25 хвилин до 1 години, кінець тужавіння від 1 години до 2 годин), з низьким водоцементним відношенням (0,16 – 0,24), швидкотвердними (у віці 1 доби твердіння міцність на стиск складає 30–50 МПа), високоміцними матеріалами (міцність на стиск у віці 28 діб твердіння досягає 60–80 МПа) з високим коефіцієнтом масового поглинання гамма-променів – 240–290 cm^2/g , незначним ступенем розміцнення в інтервалі температур 100 – 1000 °С - 15 %, коефіцієнтом ослаблення гамма-променів - 0,712–0,959 cm^{-1} , що в 1,5 – 2 рази вище, ніж у кальційвмісних цементів, температурою служби 1200 – 1800 °С.

9. Розроблено і науково обґрунтовано ресурсо- і енергозощадну технологію одержання спеціальних барійвмісних цементів нового класу з використанням відходів хімічної і металургійної галузей промисловості, а також технічну документацію на випуск дослідно-промислових партій. В умовах Харківського дослідного цементного заводу та ВАТ “Балцем” випущено дослід-

но-промислово і промислово партії спеціальних барійвмісних цементів нового класу з високими фізико-механічними властивостями.

10. На основі композицій системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ розроблено та апробовано спеціальні барійвмісні цементи нового класу поліфункціонального призначення з високими експлуатаційними характеристиками, що можуть знайти своє застосування в радіаційностійких бетонах як захисні конструкційні матеріали в умовах впливу гамма-випромінювання і високих температур ($1200 - 1800$ °C) для забезпечення захисту і стабільності функціонування складних технологічних систем; у складі вогнетривких набивних мас для футеровок корозійно- і теплонапружених ділянок високотемпературних агрегатів, в тому числі і магнієвих електролізерів; в якості зв'язки при виготовленні феримагнітної кераміки складної конфігурації; цементування “надгарячих” нафтових і газових свердловин.

11. Розроблено новий клас барійвмісних заповнювачів з високим коефіцієнтом масового поглинання гамма-променів ($240\text{--}275$ см²/г), оптимізовано їх гранулометричний склад і запропоновано методуку і математичну модель оптимізації гранулометричного складу заповнювача в бетоні. Отримано склади радіаційностійких бетонів з високими фізико-, термомеханічними і захисними показниками: об'ємна вага – $4400\text{--}4700$ кг/м³, міцність на стиск у віці 7 діб твердіння – $50\text{--}80$ МПа, поруватість $18\text{--}19$ %, ТКЛР – $(7,0\text{--}8,0)\cdot 10^{-6}$ град⁻¹, термостійкість більше 20 теплоступів, коефіцієнт пропускання гальмового опромінення $0,4\text{--}0,5$, розміщення в інтервалі температур $100 - 1000$ °C – $13,0\text{--}15,0$ %, температура служби $1200\text{--}1800$ °C. Ресурс служби розроблених барійвмісних цементів нового класу і бетонів на їх основі може скласти до 250 років.

12. Розроблено бетони на основі спеціальних барійвмісних цементів нового класу пройшли випробування на ЛУ-10 у ННЦ “ХФТГ” (м. Харків), прискорювачі “Кобальт” у ТОВ “Кермет-У” (м. Харків), СКП “Моноліт” (м. Костянтинівка), НДІ Титан (м. Запоріжжя) і рекомендовані як захисні, вогнетривкі та корозійностійкі матеріали для виготовлення конструктивних елементів, оболонок, екранів і споруд в атомних енергетичних системах, а також футеровок магнієвих електролізерів і тампонажних розчинів. Впровадження розроблених матеріалів здійснено в ізотопній лабораторії ПКіК НАН України та на установці “ЕЛІУС” Інституту високих технологій ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Виготовлені конструктивні елементи забезпечують необхідний рівень захисту при гранично жорстких технологічних умовах роботи прискорювача.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки, наведені в дисертаційній роботі, використовуються у навчальному процесі при викладанні дисциплін “Загальна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів”, “Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів”, “Виробництво теплоізоляційних та радіаційностійких матеріалів” Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, а також у Національному державному

університеті ім. В.М. Каразіна у курсі “Сучасні неметалеві матеріали” та виконанні дипломних науково-дослідних робіт.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Шабанова Г.Н. Прогнозирование процессов фазообразования в системе $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-F}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ термодинамическим методом // Сборник научных трудов Харьковского государственного политехнического университета.–Харьков: ХДПУ, 1998.–Вып. 6, Ч. 3.–С. 215–218.

2. Шабанова Г.Н. Кинетика фазообразования железосодержащего алюмобариевого цемента // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.–Харьков: ХГПУ, 1998.–Вып.18.– С. 118–122.

3. Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Казмина Н.В. Термодинамические свойства некоторых соединений системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ, 1999.–Вып. 26.–С. 33–37.

Здобувачем проведено розрахунки термодинамічної імовірності утворення алюмінатів барію з високим вмістом оксиду барію та їх синтез, створено термодинамічну базу констант алюмінатів барію для проведення прогнозних розрахунків при отриманні барійвмісних цементів нового класу.

4. Шабанова Г.Н., Гуренко И.В., Быканов С.Н. Исследование строения сечения $\text{BaO-BaF}_2\text{O}_4\text{-BaSiO}_3$ системы $\text{BaO-F}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ, 1999.–Вып. 28.–С. 56–59.

Здобувачем проведено термодинамічний аналіз співіснування фаз в перерізі $\text{BaO-BaF}_2\text{O}_4\text{-BaSiO}_3$ системи $\text{BaO-F}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та виконано розбивку на елементарні трикутники.

5. Шабанова Г.Н., Казмина Н.В., Быканов С.Н. Термодинамическая оценка взаимных реакций в системе $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ, 1999.–Вып. 33.–С. 29–32.

Здобувачем проведено термодинамічний аналіз співіснування фаз в системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та виконано її триангуляцію з урахуванням усіх стабільних фаз при температурі 1300 °С.

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

Здобувачем обґрунтовано синтез трибарієвого силікату, проведено фізико-хімічні дослідження.

7. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Казмина Н.В. Исследование вяжущих свойств тройных соединений системы $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ, 1999.–Вып. 90.–С. 37–39.

Здобувачем синтезовано потрійні сполуки в системі $BaO-Al_2O_3-SiO_2$, запропоновано методику оцінки їх гідравлічної активності та надано їх фізико-механічні властивості.

8. Шабанова Г.Н., Казмина Н.В., Быканов С.Н., Кожанова А.Н. Алюминаты бария и их свойства // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ, 2000.–Вып. 105.–С.6–11.

Здобувачем наведено відомості про отримання алюмініатів барію, надано їх властивості, а також досліджено їх гідравлічну активність.

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

Здобувачем обґрунтовано склади барійвмісного цементу на основі алюмініатів та гексаферитів барію та запропоновано методику дослідження їх технічних властивостей.

10. Шабанова Г.Н., Гуренко И.В. Исследование реакций фазообразования в системе $BaO-Fe_2O_3-SiO_2$ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.– Харьков: ХГПУ, 2000.–Вып. 123.–С.40–44.

Здобувачем запропоновано методику кінетичних досліджень в системі $BaO-Fe_2O_3-SiO_2$, визначено вплив температури та ізотермічної витримки на кінцеві продукти синтезу.

11. Шабанова Г.Н. Радиационностойкие бетоны на основе барийсодержащих цементов // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2001.–№ 18.–С. 14–18.

12. Шабанова Г.Н., Гуренко И.В., Сопин В.А. Особенности механизма фазообразования барийсодержащих цементов на основе композиций системы $BaO-Fe_2O_3-SiO_2$ // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2001.– № 3.– С. 56–59.

Здобувачем оптимізовано технологічні параметри синтезу цементів на основі силікатів та феритів барію, визначено послідовність утворення сполук та виведено кінетичне рівняння.

13. Шабанова Г.Н., Гуренко И.В., Ткачева З.И. Физико-механические свойства цементов на основе силикатов и ферритов бария // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2001.–№ 19.–С. 69–72.

Здобувачем обгрунтовано оптимальні склади та технологічні параметри синтезу барійвмісних цементів та запропоновано методику дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих матеріалів

14. Шабанова Г.Н., Булычева О.В., Тараненкова В.В., Кожанова А.Н. Оценка температур и составов эвтектик в сечении $BaAl_2O_4-CaAl_2O_4-BaCa_2Al_4O_{15}$ системы $BaO-CaO-Al_2O_3$ // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2001.– № 20.–С. 14–17.

Здобувачем обрано методику оцінки температур та складів евтектик та надано рекомендацію до їх застосування.

15. Шабанова Г.Н., Гуренко И.В., Быканов С.Н. Термодинамический анализ реакций в системе $BaO-Fe_2O_3-SiO_2$ // Сборник научных трудов ОАО “УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного”.–Харьков: Каравелла, 2001.–№ 101.–С. 120–126.

Здобувачем доведено принципову можливість та переважну імовірність протікання взаємних реакцій в системі $BaO-Fe_2O_3-SiO_2$ та виконано її триангуляцію.

16. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Быканов С.Н. К вопросу о существовании тройного соединения Ba_2AlFeO_5 в системе $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ // Вопросы химии и химической технологии.–Днепропетровск: Новая идеология, 2002.–№ 1.–С. 60–63.

Здобувачем висунуто гіпотезу щодо існування потрійної сполуки Ba_2AlFeO_5 в системі $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$, проведено її синтез та дослідження.

17. Шабанова Г.Н., Гуренко И.В. Исследование строения системы $BaO-Fe_2O_3-SiO_2$ // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2002.–№ 9, т.2.–С. 27–31.

Здобувачем надано характеристику системи, наведено довжину коннод, площу трикутників та побудовано геометро-топологічний граф взаємозв’язку елементарних трикутників системи.

18. Шабанова Г.Н., Быканов С.Н. Стрoение системы $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ // Огнеупоры и техническая керамика.– М.: Меттекс, 2002.–№ 7–8.–С. 21–24.

Здобувачем проведено узагальнення результатів дослідження будови системи $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ з урахуванням усіх фаз, які стабільні при $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, та надано її геометро-топологічну характеристику.

19. Шабанова Г.Н., Булычева О.В., Христич Е.В. Механизм фазообразования огнеупорных барийсодержащих цементов на основе композиций системы $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”.–Харків: Каравела, 2002.–№102.–С. 85–90.

Здобувачем досліджено кінетичні процеси, які відбуваються в системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Визначено енергію активації та швидкість протікання процесів фазоутворення, а також виведено кінетичне рівняння.

20. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Романова В.В. Оценка некоторых методов расчета энтальпий образования неорганических соединений на примере ферритов кальция и бария // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2002.–№ 16.–С. 71–76.

Здобувачем запропоновано методику розрахунків термодинамічних констант.

21. Шабанова Г.Н., Булычева О.В., Тараненкова В.В., Романова В.В. Барийсодержащие жаростойкие цементы на основе отходов производства аминакапроновой кислоты // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2002.–№ 9, т. 2.–С. 15–18.

Здобувачем обґрунтовано можливість використання відходів виробництва амінокапронової кислоти як сировинного компоненту при синтезі спеціальних поліфункціональних цементів з високим змістом оксиду барію.

22. Шабанова Г.Н. Ресурсосберегающая технология получения барийсодержащих цементов специального назначения // Інтегровані технології та енергозбереження.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2002.–№ 1.–С. 32–36.

23. Шабанова Г.Н. Исследование механизма твердения и продуктов гидратации барийсодержащих цементов // Вопросы химии и химической технологии.– Днепропетровск: Новая идеология, 2003.–№ 1.–С. 51–57.

24. Шабанова Г.Н. Особенности субсолидусного строения системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Ч. 1. Субсолидусное строение системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в области температур выше 1381 К // Огнеупоры и техническая керамика.– М.: Меттекс, 2003.–№ 5.–С. 12–18.

25. Шабанова Г.Н. Особенности субсолидусного строения системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Ч. 2. Субсолидусное строение системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в области температур ниже 1381 К // Огнеупоры и техническая керамика.– М.: Меттекс, 2003.–№ 8.–С. 12–17.

26. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Корогодская А.Н., Христюк Е.В. Строение системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Стекло и керамика.- М.: Ладья, 2003.–№ 2.–С. 12–15.

Здобувачем узагальнено результати дослідження будови системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, надано її геометро-топологічну характеристику та побудовано граф взаємозв'язку елементарних трикутників системи.

27. Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Быканов С.Н., Романова В.В. Особенности процессов фазообразования клинкера на основе алюминатов и ферритов бария системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ //

Вопросы химии и химической технологии.– Днепропетровск: Новая идеология, 2003.–№ 5.– С. 67–70.

Здобувачем досліджено процеси фазоутворення в системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, надано кінетичне рівняння, визначено швидкість протікання процесу та енергію активації, а також виведено кінетичне рівняння.

28. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Романова В.В. Исследование субсолидусного строения области $\text{CaO-BaO-BaFe}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO-BaO-Fe}_2\text{O}_3$ // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2003.–№ 11.– С. 131–136.

Здобувачем обґрунтовано оптимальну область одержання барійвмісних спеціальних цементів та запропоновано методику дослідження системи.

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

Здобувачеві належить узагальнення результатів та визначення впливу фазового складу на фізико-механічні властивості жаростійких цементів на основі алюмінатів кальцію і барію.

30. Шабанова Г.Н., Леденев В.В., Одейчук Н.П., Хлапова Н.П., Сидоров В.Н. Влияние гамма-излучения на прочностные характеристики барийсодержащих цементов // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2003.–№15.– С. 115–120.

Здобувачем здійснено аналіз впливу енергії випромінювання на фізико-механічні властивості спеціальних барійвміщуючих цементів нового класу, обґрунтовано вплив оксиду барію на їх захисні властивості.

31. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Романова В.В. Специальные вяжущие на основе композиций системы $\text{CaO-BaO-Fe}_2\text{O}_3$. // Вопросы химии и химической технологии.– Днепропетровск: Новая идеология, 2003.–№ 6.– С. 66–69.

Здобувачем оптимізовано перспективну область складів у системі $\text{CaO-BaO-Fe}_2\text{O}_3$ для одержання спеціальних цементів та визначено технологічні параметри синтезу і вплив фазового складу отриманих в’яжучих на їх фізико-механічні властивості.

32. Шабанова Г.Н., Хлапова Н.П., Логвинков С.М., Свидерский В.А., Одейчук Н.П. Оценка эксплуатационной надежности бетонов на основе специальных барийсодержащих радиационно-стойких цементов //Проблемы пожарной безопасности.–Харьков: Фолио, 2004. – Вып. 15. – С. 228 – 236.

Здобувачем здійснено оцінку експлуатаційної надійності розроблених захисних барійвмісних цементів та бетонів на їх основі та розраховано ресурс служби.

33. Пат. 21050А Україна, МПК С 04В 14/36 “Бетонна суміш” / Г.М. Шабанова, Ю.М. Мельник.–№ 93006079; Заявл. 24.06.93; Опубл. 27.02.98; Бюл. № 1.– 4 с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо найновітніших досягнень в напрямку захисних радіаційностійких бетонів, запропоновано склади захисних бетонів та визначено їх фізико-механічні та технічні властивості.

34. Пат. 33189А Україна, МПК С 04В 7/22. “В’яжуче” / Г.М. Шабанова, І.В. Гуренко, С.М. Биканов, Н.В. Казміна. - № 99010034; Заявл. 05.01.1999; Опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1.- 4 с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо найновітніших досягнень в напрямку захисних радіаційностійких цементів, запропоновано склади захисних цементів та визначено їх фізико-механічні та технічні властивості.

35. Пат. 56049 А Україна, МПК С 04В 7/22. “В’яжуче” / Г.М. Шабанова, В.В. Тараненкова, А.М. Корогодська, О.В. Буличова, О.В. Христич, О.Г. Романовський. - № 2002097548; Заявл. 19.09.2002; Опубл.15.04.2003, Бюл. № 4. – 4 с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо найновітніших досягнень в напрямку захисних неорганічних в’яжучих матеріалів та здійснено оцінку захисних властивостей барійвмісних цементів.

36. Пат. 57398 А Україна, МПК С 04В 7/24. “В’яжуче” / Г.М. Шабанова, В.В. Тараненкова, А.М. Корогодська, О.Г. Романовський. - № 2002097547; Заявл. 19.09.2002; Опубл. 16.06.2003, Бюл. №6. – 4 с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо сучасних досягнень в напрямку отримання тампонажних матеріалів та розчинів, обґрунтовано перспективні склади тампонажних барійвмісних цементів та заповнювачів.

37. Шабанова Г.Н., Мельник Ю.М., Питак Я.Н., Быканов С.Н. Жаростойкие цементы на основе алюминатов и ферритов бария // Сборник научных трудов “Качество огнеупоров – путь к энергосбережению и эффективности”. – Харьков: Основа, 1995.–С. 141–143.

Здобувачем обґрунтовано склади жаростійких барійвмісних цементів та визначено вплив фазового складу на фізико-хімічні та технічні властивості.

38. Шабанова Г.Н. Специальные цементы на основе составов сечения $BaAl_2O_4-Ba_2SiO_4-B_2FeO_4$ системы $BaO-Al_2O_3-F_2O_3-SiO_2$ с температурой эксплуатации до $1400^0 C$ // Сборник научных трудов УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного “Решение научных и практических проблем в технологии огнеупоров”.–Харьков: Каравелла, 1998. – С.82–86.

39. Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Гуренко И.В., Ткачева З.И. Термодинамическая оценка образования ферритов бария // 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 проведено узагальнення результатів термодинамічних розрахунків та створено термодинамічну базу констант для феритів барію при проведенні прогнозних розрахунків для отримання барійвмісних цементів нового класу.

40. Шабанова Г.Н., Гуренко И.В., 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 за допомогою сучасних методів аналізу досліджено особливості процесу гідратації, механізм та кінетику тверднення, а також структуру цементного каменя спеціальних барійвмісних цементів.

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

Здобувачем досліджено динаміку зміни властивостей спеціальних барійвмісних цементів та сформульовано висновки щодо оптимізації їх фазового складу.

42. Шабанова Г.Н., Кожанова А.Н., Тараненкова В.В., Васютин Ф.А. Применение барийсодержащих отходов органического синтеза для получения тампонажных цементов // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2002.–№9, т. 2. – С. 65–68.

Здобувачем проведено узагальнення результатів досліджень відходів органічного синтезу і висунуто гіпотезу щодо можливості їх використання для отримання тампонажних цементів з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

43. Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Тараненкова В.В., Миргород О.В., Христин Е.В. Ресурсосберегающая технология получения барийсодержащего цемента на основе композиций системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ // Вестник Белгородского государственного технического университета им. В.Г. Шухова.– Белгород: БГТУ, 2003.–№5.–С. 262–264.

Здобувачем розроблено ресурсо- та енергозберігаючу технологію одержання барійвмісних цементів поліфункціонального призначення на основі композицій системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$.

44. Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Гуренко И.В., Тараненкова В.В., Логвинкова Н.С. Использование отходов химического производства при изготовлении барийсодержащих цементов на их основе // Строительные материалы (приложение “Наука”).– М.: СОРМ, 2004.– № 3.– С. 14–15.

Здобувачем теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість використання відходів хімічної промисловості для одержання барійвмісних тампонажних цементів.

45. Шабанова Г.Н. Применение статистического метода планирования эксперимента для оптимизации составов барийсодержащих цементов // Труды Междунар. научн.-техн. конф. “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”.–Харьков: ХГПУ, 1997.–Ч.4–С. 160–163.

46. Шабанова Г.Н., Быканов С.Н., Гуренко И.В., Питак Я.Н. Оценка поверхностей ликвидуса бинарных эвтектических систем с участием ферритов бария // Труды Междунар. научн.-техн. конф. “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”.–Харьков: ХГПУ, 1997.–Ч.4–С. 167–171.

Здобувачем проведено розрахунки евтектик у системі $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та визначено їх температуру та склади, надано рекомендації щодо використання як жароміцних матеріалів.

47. Shabanova G.N., Bykanov S.N., Lisachuk G.V. Special cements on the base of $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system compositions // 13 International Baustofftagung–Weimar, Bundesrepublik, Deutschland.–Tagungsbericht–Band 1, 1997.–P. 109–118.

Здобувачем проведено узагальнення термодинамічних розрахунків, виконано триангуляцію системи та надано її геометро-топологічну характеристику.

48. Шабанова Г.Н., Гуренко И.В., Кожанова А.Н. Барийсодержащие цементы на основе отходов производства аминокaproновой кислоты // Матер. Междунар. научн.-техн. конф. “Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов”. – Минск: БГТУ, 2000. – С. 189-191.

Здобувачем запропоновано використання барійвмісних відходів органічного синтезу для отримання спеціальних цементів поліфункціонального призначення.

49. Shabanova G.N., Kazmina N.V., Gurenko I.V., Kozhanova A.N. Structure of pseudosection $\text{BaO-Ba}_2\text{SiO}_4\text{-BaAl}_2\text{O}_9$ of system $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // 14-th International Congress Of Chemical and Process Engineering “CHISA-2000”. – Praha, 2000. – P. 336.

Здобувачем проведено термодинамічний аналіз співіснування фаз в перерізі $\text{BaO-Ba}_2\text{SiO}_4\text{-BaAl}_2\text{O}_9$ системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та виконано розбивку на елементарні трикутники.

50. Shabanova G. Cements of Express Purpose on a Basis of Barium-Containing connection // 15 International Baustofftagung–Weimar, Bundesrepublik, Deutschland.–Tagungsbericht–Band 1, 2003.–P. 789–793.

51. Shabanova G., Taranenkova V., Korogodskaya A. Special Binders on the Base of the system CaO-BaO-SiO_2 // 15 International Baustofftagung–Weimar, Bundesrepublik, Deutschland.–Tagungsbericht–Band 1, 2003.–P. 795–803.

Здобувачеві належить постановка задачі досліджень, узагальнення та обробка одержаних результатів.

АНОТАЦІЇ

Шабанова Г.М. Фізико-хімічні основи створення спеціальних цементів в системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2004.

Дисертація присвячена розробці наукової концепції створення спеціальних цементів на основі композицій системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Досліджено субсолідусну будову системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та її підсистем $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, виконано триангуляцію потрійних та тетраедрацію чотирикомпонентної системи, надано їх геометро-топологічні характеристики та побудовано графі взаємозв'язку елементарних трикутників для трикомпонентних систем та елементарних тетраєдрів для чотирикомпонентної системи. На підставі фізико-хімічних досліджень систем розроблено принципи одержання спеціальних барійвмісних цементів поліфункціонального призначення. У системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та її підсистемах отримано барійвмісні цементи заданого фазового складу, що забезпечує матеріалу унікальні експлуатаційні властивості, виявлено умови синтезу, досліджено особливості процесів фазоутворення та гідратації, а також механізм твердіння.

Розроблено нові склади бетонів на основі барійвмісних цементів та синтезованих заповнювачів з високими фізико-механічними та технічними властивостями

Ключові слова: спеціальний цемент, технологія, фазові рівноваги у багатокомпонентних барійвмісних системах, твердофазовий синтез, структуроутворення, гідратація, механізм твердіння, бетон.

Шабанова Г.Н. Физико-химические основы создания специальных цементов в системе $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2004.

Диссертация посвящена разработке научной концепции создания специальных цементов на основе композиций системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

В диссертации разработаны теоретические основы получения специальных барийсодержащих цементов полифункционального назначения в системе $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, которые базируются на основе фундаментальных законов термодинамики в приложении к фазовым равновесиям многокомпонентной оксидной системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в субсолідусной области. С учетом установленных закономерностей сформулированы основные принципы получения барийсодержащих цементов нового класса специального назначения с комплексом заданных эксплуатационных характеристик.

тационных характеристик. С привлечением физико-химических, геометро-топологических методов анализа впервые проведены теоретические исследования субсолидусного строения четырехкомпонентной системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с учетом 27 стабильных фаз (22 бинарных и 5 тройных) и установлено, что при температуре 1108°C в системе происходит перестройка коннод, что приводит к изменению субсолидусного строения исследуемой системы. Построены топологические графы взаимосвязи элементарных тетраэдров, дана геометро-топологическая характеристика системы и установлено, что для разбиения концентрационного тетраэдра $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на элементарные тетраэдры для высокотемпературной области (выше 1108°C) необходимо наличие двенадцати “внутренних” коннод, предопределяющих наличие 35 элементарных тетраэдров, а не девяти, характерных для низкотемпературной области этой системы, предопределяющих наличие 33 элементарных тетраэдров. Произведена тетраэдрация системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и триангуляция трехкомпонентных барийсодержащих ее подсистем.

Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены принципы регулирования фазового состава специальных цементов, синтезирующихся в условиях резкого и медленного охлаждения, детерминированных возможностями обратимости термодинамического равновесия в проанализированных твердофазных реакциях, протекающих в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и доказано, что расчетный состав барийсодержащих клинкеров с достаточной достоверностью отвечает количественному и качественному соотношению фаз в реальных клинкерах, что дает возможность целенаправленным синтезом получать специальные барийсодержащие цементы заданного фазового состава.

Установлены кинетические закономерности и особенности протекания твердофазных процессов в четырехкомпонентной системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и ее псевдотройных системах, определены скорости реакций фазообразования барийсодержащих цементов нового класса и энергия активации процессов. Исследованы особенности механизма твердения и процессов гидратации барийсодержащих цементов нового класса и выявлено, что взаимодействие с водой разработанных вяжущих материалов начинается практически мгновенно и протекает аналогично суммарному процессу реакций гидратации отдельных фаз, входящих в состав клинкера заданного состава, вследствие чего в процессе твердения имеет место как сквозьрастворный, так и топохимический механизмы.

Разработанные специальные барийсодержащие цементы нового класса, которые в зависимости от фазового состава относятся к гидравлическим или воздушным вяжущим, являются быстросхватывающимися (начало схватывания от 25 мин до 1 часа, конец схватывания от 1 часа до 2 часов), с низким водоцементным отношением (0,16–0,24), быстротвердеющими (в возрасте 1 суток твердения предел прочности при сжатии составляет 30–50 МПа), высокопрочными материалами (предел прочности при сжатии к 28 суткам твердения достигает 60–80 МПа) с высоким ко-

эффицентом массового поглощения гамма - лучей – $240\text{--}290 \text{ см}^2/\text{г}$, незначительной степенью разупрочнения в интервале температур $100\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ - 15 %, коэффициентом ослабления гамма-лучей - $0,712\text{--}0,959 \text{ см}^{-1}$, что в 1,5–2 раза выше, чем у кальцийсодержащих цементов, температурой службы $1200\text{--}1800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Получены составы радиационнстойких бетонов с высокими физико-, термомеханическими и защитными показателями: объемная масса – $4400\text{--}4700 \text{ кг/м}^3$, предел прочности при сжатии в возрасте 7 суток твердения – $50\text{--}80 \text{ МПа}$, пористость 18–19 %, ТКЛР – $(7,0\text{--}8,0) 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, термостойкость более 20 теплосмен, коэффициент пропускания тормозного облучения 0,4–0,5, разупрочнение в интервале температур $100\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ – 13,0–15,0 %, температура службы $1200\text{--}1800 \text{ }^\circ\text{C}$. Ресурс службы разработанных барийсодержащих цементов нового класса и бетонов на их основе составляет 250 лет.

Ключевые слова: специальный цемент, технология, фазовые равновесия в многокомпонентных барийсодержащих системах, твердофазовый синтез, структурообразование, гидратация, механизм твердения, бетон.

Shabanova G.N. Physical and chemical principles of special cements creation in system $\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$. – Manuscript.

Thesis for Doctor of Technical Sciences degree on the speciality 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2004.

The thesis is devoted to develop scientific conception of special cements creation on the base of the system $\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ compositions. The sub-solidus composition of the system $\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ as well as its sub-systems $\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$, $\text{BaO}\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ has been studied, the triangulation for ternary systems and tetrahedration for quaternary system have been fulfilled, its geometric and topological characteristics have been given, graphs of interrelation of elementary triangles for ternary systems and elementary tetrahedrons for quaternary system have been constructed.

On the base of physical and chemical studies the principles of obtaining the special barium-containing cements for polyfunctional purposes are developed. In the system $\text{BaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ and its sub-systems the barium-containing cements of given phase composition, which provides with high performance of material, are obtained; synthesis conditions are revealed; feaures of phase-formation processes and hydration as well as hardening mechanism are investigated.

New compositions of concretes on the base of barium-containing cements and synthesized aggregates with high physical, mechanical and thecnical properties are elaborated.

Key words: special cement, technology, phase balance in multicomponent bariumcontaining system, hard-phase synthesis, structure-formation, hydration, hardening mechanism, concrete.