

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Цапко Наталія Сергіївна



УДК 666.946

**ЦЕМЕНТ ПОЛІФУНКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ  
НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ ВИСОКОБАРИЄВОЇ ОБЛАСТІ  
СИСТЕМИ  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2011

**Дисертацією є рукопис.**

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

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Шабанова Галина Миколаївна**,  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
головний науковий співробітник кафедри технології  
кераміки, вогнетривів, скла та емалей

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

кандидат технічних наук  
**Сігунов Олексій Олександрович**  
Державний вищий навчальний заклад «Український  
державний хіміко-технологічний університет»,  
м. Дніпропетровськ,  
доцент кафедри хімічної технології  
в'язучих матеріалів

Захист відбудеться "7" квітня 2011 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Автореферат розісланий "4" березня 2011 р.

В.о. вченого секретаря  
спеціалізованої вченої ради



Тульський Г.Г.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Пошук нових видів силікатних матеріалів, в тому числі й тих, що мають в'язучі властивості, базується на результатах вивчення багатокомпонентних фізико-хімічних систем, фаз, що в них утворюються та їх стабільних комбінацій. Інформація, яка отримана в ході вивчення будови фізико-хімічних систем, дозволяє спрогнозувати перспективні склади на основі стехіометричних сполук і комбінацій фаз систем, напрямок і термодинамічну вірогідність протікання реакцій, що зумовлює підбір раціональних технологічних параметрів синтезу матеріалів на основі вибраної системи.

Розвиток методик керування взаємозв'язком «склад – структура – властивості» є важливим при одержанні таких матеріалів, як цельзіанова кераміка, вогнетривкі радіаційностійкі цементи та бетони на їх основі, рентгеноконтрастні стоматологічні цементи. Ці матеріали мають високу міцність, гідравлічну активність, стійкість по відношенню до дії підвищених температур і іонізуючого випромінення, рентгеноконтрастність та ін. Всі вищеперераховані поліфункційні матеріали об'єднує належність до трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , що обумовлює певну загальність методик розробки та їх конкурентноздатність в різних галузях промисловості при отриманні за тотожними технологіями. В зв'язку з вищевикладеним, створення ефективних цементів поліфункційного призначення з комплексом заданих експлуатаційних характеристик на основі композицій високобарієвої області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  є актуальною задачею, вирішення якої визначило напрямок досліджень дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривків, скла та емалей НТУ «ХПІ» в рамках НДР МОН України «Створення концептуальних положень одержання барійвмісних поліфункційних в'язучих матеріалів з регульованим фазовим складом» (ДР № 0106U001508), де здобувач був виконавцем окремих етапів, а також в рамках договору з ТОВ «Лабораторія «Стома-технологія» (м. Харків), де здобувач був відповідальним виконавцем.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є дослідження будови системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та розробка спеціальних цементів на основі композицій високобарієвої області системи, які включають гідравлічно активні фази з високими міцністними, електрофізичними характеристиками, а також мають підвищені рентгеноконтрастність та стійкість до дії гамма-випромінення.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

1. Сформулювати термодинамічну базу даних та провести термодинамічну оцінку взаємних реакцій в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .
2. Здійснити тріангуляцію системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  і дати її геометро-топологічну характеристику.
3. Визначити перспективні області в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , які придатні для одержання спеціальних в'язучих з комплексом заданих властивостей.
4. Дослідити механізм фазоутворення, фазовий склад та структуру силікатних алюмобарієвих цементів.
5. Визначити процеси гідратації цементу на основі сполук системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та встановити основні продукти реакцій.

*Об'єкт дослідження* – процеси фазоутворення поліфункційних барійвмісних цементів в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

*Предмет дослідження* – закономірності й особливості синтезу матеріалів на основі композицій високобарієвої області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

*Методи дослідження.* Для уточнення будови трьохкомпонентної системи та для розрахунку спрямованості перебігу реакцій використовувались фундаментальні закони рівноважної термодинаміки та термодинамічні методи аналізу твердофазних хімічних реакцій. Статистична обробка експериментальних даних і термодинамічних розрахунків виконувались з використанням ЕОМ.

Експериментальні дослідження фазового складу продуктів гідратації та отриманих матеріалів проводилось з використанням комплексу апаратурних методів фізико-хімічного аналізу – рентгенофазового, дериватографічного, петрографічного.

Фізико-механічні та технічні властивості розроблених матеріалів визначалися відповідно зі стандартними методиками.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у тому, що вперше встановлено наступне:

- проведено термодинамічну оцінку взаємних реакцій в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та доказано, що термодинамічна стабільність комбінації фаз  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ba}_3\text{SiO}_5 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  є менш переважною, ніж комбінації фаз  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  та  $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ , що змінює триангуляцію системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  при температурі вище  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ; надано геометро-топологічну характеристику субсолідусної будови системи;

- теоретично обґрунтовано й експериментально доведено термодинамічну стабільність високобарієвої області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , до складу якої входять сполуки, що мають гідравлічну активність, стійкість по відношенню до дії високих температур та іонізуючого випромінення, рентгеноконтрасність та високі електрофізичні показники. На основі композицій високобарієвої області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  із тонкомолотої сировинної суміші, що складається з вуглекислого барію, кварцового піску та глинозему одержано силікатні алюмобарієві цементи з комплексом заданих експлуатаційних характеристик;

- встановлено кінетичні закономірності твердофазних процесів клінкероутворення в сировинній суміші, що складається з вуглекислих барію та кальцію, кварцового піску та глинозему, визначено швидкості реакцій фазоутворення барійвмісних цементів і енергія активації процесу та визначено, що процеси клінкероутворення задовільно описуються рівнянням Гінстлінга-Броунштейна. Визначено, що реакції взаємодії оксидів кальцію та барію з оксидами алюмінію та кремнію з помітною швидкістю починають перебігати при температурі вище  $900\text{ }^\circ\text{C}$  і повністю закінчуються при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , для всіх значень температур залежність швидкості процесу від температури та часу витримки є лінійною, що свідчить про перевагу дифузійного характеру взаємодії оксидів;

- визначено, що основними клінкерними мінералами цельзіанвмісного цементу є цельзіан  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  та моноалюмінат барію  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ; клінкерними мінералами вогнетривкого барійвмісного цементу є моноалюмінат барію  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  та дібарієвий силікат  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ ; основними клінкерними мінералами рентгеноконтрасного барійвмісного цементу є моноалюмінат кальцію  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , дібарієвий силікат  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  і триклинний анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ;

- виявлено особливості процесів гідратації спеціального барійвмісного цементу, які визначаються синтезом основних продуктів гідратації гідроалюмінатів кальцію і барію, саме їх сполучення формує основні властивості цементного каменя.

**Практичне значення одержаних результатів** для електротехнічної та енергетичної галузі промисловості полягає в розробці перспективних цементів полі-функційного призначення з комплексом заданих експлуатаційних характеристик на основі композицій системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (патент України на виріб № 80369, патент України на корисну модель № 32340). Проведені дослідження будови системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  дозволили визначити раціональну область складів, які є придатними для одержання барійвмісних в'язучих матеріалів з підвищеними електрофізичними властивостями, вогнетривкістю, рентгеноконтрастністю та радіаційностійкістю.

В ТОВ «Лабораторія «Стома-технологія» проведено випробування зразків швидкотверднучого барійвмісного цементу та доказана його придатність як напівфабрикату для пломбувальних ендодантичних матеріалів. Встановлено, що в результаті опромінення барійвмісних вогнетривких цементів високоенергетичними гамма-квантами при потужності дози

0,16 Гр/с до поглиненої дози  $6 \cdot 10^6$  Гр (Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна) спостерігається ефект зміцнення матеріалу, який може використовуватись в радіаційностійких бетонах. Бетонні зразки на основі одержаних цементів пройшли випробування на базі лабораторії ТОВ «Кермет-У» (м. Харків) та підтверджено, що розроблені бетони є радіаційностійкими з високим коефіцієнтом послаблення гамма – квантів і можуть бути рекомендовані в якості матеріалів для спорудження локальних і глобальних видів захисту різних об'єктів атомної енергетики.

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» і використано при викладанні курсу «Кераміка технічного та біомедичного призначення, радіаційностійкі матеріали» за спеціальністю 05130104 – «Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів».

**Особистий внесок здобувача.** Всі наукові результати, що викладено в дисертаційній роботі та винесено на захист, отримано здобувачем особисто. Серед них: аналіз літературних даних про будову системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , визначення напрямків, формулювання задач та методів дослідження, проведення теоретичних і експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, участь у впровадженні. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи були представлені на: Міжнародних науково-технічних конференціях «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості» (м. Харків, 2007, 2008, 2009, 2010 р.), Першій науково-практичній конференції «Сучасні тенденції розвитку та виробництва силікатних матеріалів» (м. Львів, 2007 р.), Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Київ, 2008, 2009 р.), «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2008, 2009, 2010 р.), Українській конференції з неорганічної хімії (м. Львів, 2008 р.), науково-технічній конференції «Актуальні проблеми контрольно-профілактичної діяльності МНС України» (м. Харків, 2008, 2009 р.), I Міжнародна конференція студентів, аспірантів, та молодих вчених «Сучасні технології туго-

плавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Харків, 2009 р.), конференція по будівельним матеріалам (м. Веймар, Германія, 2009 р.), Всеросійській конференції «Сучасні проблеми термодинаміки та теплофізики» (м. Новосибірськ, Росія, 2009 р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 32 наукові праці: 15 статей у наукових фахових виданнях ВАК України, 1 деклараційний патент України на винахід, 1 патент України на корисну модель.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, 9 додатків. Повний обсяг дисертації складає 207 сторінок; 38 рисунків по тексту; 17 рисунків на 12 сторінках; 24 таблиці по тексту; 3 таблиці на 3 сторінках; 9 додатків на 25 сторінках; 156 використаних літературних джерел на 16 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове і практичне значення одержаних результатів, сформульовано мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

**Перший розділ** присвячено аналізу науково-технічної літератури з питань, існуючих у теперішній час щодо будови двокомпонентних систем  $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , які складають трикомпонентну систему  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Визначено, що трикомпонентна система  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  становить як науковий, так і практичний інтерес з точки зору одержання поліфункціональних матеріалів, які характеризуються високими міцнісними характеристиками, діелектричними властивостями, вогнетривкістю, рентгеноконтрастністю та високим ступенем захисту від іонізуючого випромінювання. Однак, недостатні дослідження матеріалознавцями будови трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в області субсолідуса, викликають певні проблеми при створенні перспективних цементів на основі композицій високобарієвої області системи, що дозволило визначити напрямок дисертаційної роботи.

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

При дослідженні трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  були використані сировинні матеріали, що відповідають діючим вітчизняним стандартам: карбонат барію, карбонат кальцію, глинозем марки Г-00, пісок тонкомолотий Нововодолазького родовища.

Для дослідження трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  було запропоновано використовувати комплекс сучасних методів аналізу багатоконпонентних систем: термодинамічний, фізико-хімічний, математичний. Обробка результатів досліджень, розрахунок зміни вільної енергії Гіббсу від температури для твердофазних реакцій, розрахунок геометро-топологічних характеристик системи, оцінка температур і складів евтектик бінарних і потрійних перерізів системи здійснювалися за допомогою спеціально розроблених комп'ютерних програм на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.

Експериментальне визначення фазового складу продуктів випалу і продуктів гідратації отриманих матеріалів проводилося на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового (ДРОН-3М), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500Д системи F.Paulik-

J.Paulik-L.Erdey та дериватограф STA 409 PC), петрографічного (поляризаційний мікроскоп МІН-8). Методом дилатометрії (дилатометр ДКВ-5А) визначався ТКЛР матеріалів. Хімічний аналіз матеріалів проводився згідно зі стандартними методиками. Структурні особливості синтезованих матеріалів вивчали за допомогою оптичної та електронної мікроскопії (електронні мікроскопи Axiovert 40 MAT і Axioobserver D 1m, а також растрового електронного мікроскопу РЭММА-102). Визначення мікротвердості проводилось на мікротвердомірі LM 700 AT.

Фізико-механічні випробування цементів проводилися відповідно до методики малих зразків М.І. Стрелкова, а раціональні склади цементу – відповідно до ДСТ 310.1-96 – 310.4-96 і ДСТУ Б В.2.7-86-99. Термічні, термомеханічні та теплофізичні властивості експериментальних цементів та бетонів на їх основі визначались за стандартними методиками згідно ДСТУ Б А.1.1-7-94.

**У третьому розділі** наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень субсолідусної будови системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

При виконанні розрахунків змін вільної енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) для твердофазних реакцій обмінного типу було встановлено особливості фазових співвідношень, які можуть дестабілізувати комбінації фаз, що відповідають конодам в традиційній триангуляції системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Теоретичними розрахунками показано, що термодинамічна стабільність комбінації фаз  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ba}_3\text{SiO}_5 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  є менш переважною, ніж комбінації фаз  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  та  $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ , що змінює триангуляцію системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  при температурі вище 1500 °С.

Результатами експериментальних досліджень підтверджено основні теоретичні положення про особливості протікання твердофазних реакцій в субсолідусній області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Перебудову конод у високобарієвої області системи встановлено результатами рентгенофазового аналізу проб складу, що розташований в елементарному трикутнику  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_3\text{SiO}_5 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ . В ході цілеспрямованого синтезу були отримані замість фаз, що очікувались за традиційним варіантом системи, фази  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  і  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , наявність яких підтверджує визначену термодинамічну перевагу комбінації  $\text{Ba}_3\text{SiO}_5 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  по відношенню до  $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ .

Підтвердження періодичного характеру спряження твердофазних реакцій у високоглиноземистій області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  отримано при термічних дослідженнях проб складів, що розташовані у елементарних трикутниках  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ba}_6\text{Al}_2\text{O}_9 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Температури ендо- і екзоефектів на кривих ДТА корелюють із температурами спряження твердофазних реакцій у високоглиноземистій області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  і відповідають результатам термодинамічних досліджень. Результатами рентгенофазового аналізу також підтверджується термодинамічно встановлений факт перебудови конноди  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$  вище температури 1500 °С.

Проведено аналіз термодинамічної стабільності потрійних оксидів системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , що дозволило зробити наступні висновки: стехіометричний склад монобарієвого алюмосилікату є термодинамічно стабільним; цельзіан є термодинамічно нестабільним по відношенню до  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  та кремнезему, а  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  змінює механізм диспропорціювання вище  $1050^\circ\text{C}$ : у низькотемпературному інтервалі є термодинамічна імовірність утворення в продуктах взаємодії  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  і  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , а в високотемпературному – тільки  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  та  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  (цельзіан відсутній).

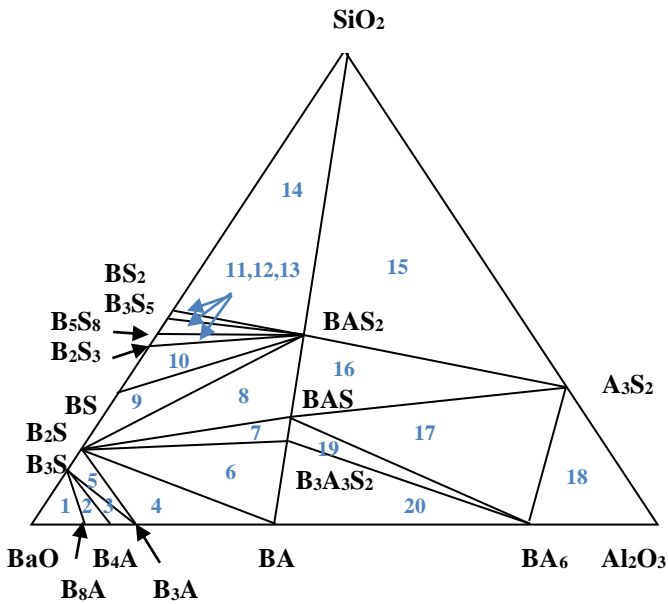


Рис. 1 Субсолідусна будова системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  при температурі  $1500^\circ\text{C}$  і вище

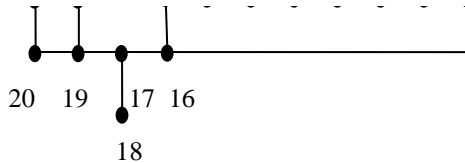


Рис. 2. Топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

В результаті геометро-топологічного аналізу фаз системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  встановлено, що найбільш площу має трикутник  $\text{SiO}_2 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (0,2670 %), а найменшу – трикутники  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21} - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ ;  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21} - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$  і  $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_3\text{SiO}_5 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (0,0045 %). Найбільшу вірогідність існування в системі має фаза  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (0,2132 %), яка співіснує з найбільшою кількістю фаз (9), а найменшу – має фаза  $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ , що входить до складу трикутників з малою площею.

По результатам проведених досліджень вибрана високobarієва область системи, як найбільш перспективна для отримання високоефективних в'язучих матеріалів спеціального призначення.

**У четвертому розділі** представлено результати розробки технології одержання цельзіанвмісних, вогнетривких радіаційностійких та рентгеноконтрастних цементів спеціального призначення на основі композицій високobarієвої області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Була проведена оцінка температур топлення та складів евтектик для бінарних і потрійних перерізів системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

альюмосилікату є термодинамічно стабільним; цельзіан є термодинамічно нестабільним по відношенню до  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  та кремнезему, а  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  змінює механізм диспропорціювання вище  $1050^\circ\text{C}$ : у низькотемпературному інтервалі є термодинамічна імовірність утворення в продуктах взаємодії  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  і  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , а в високотемпературному – тільки  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  та  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  (цельзіан відсутній).

Складність фізико-хімічних взаємодій в субсолідусі системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  призводить до зміни триангуляції системи при температурі вище  $1500^\circ\text{C}$  (рис. 1). Визначено, що система розбивається на 20 елементарних трикутників; наведено геометро-топологічну характеристику фаз системи в повному обсязі (табл. 1) та побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників системи (рис. 2).



Геометро-топологічна характеристика фаз системи BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

Фаза	У скількох трикутниках присутня	Зі скількома фазами співіснує	Площа існування, S <sub>i</sub> , %	Імовірність існування, ω <sub>i</sub> , %
BaO	1	2	0,0135	0,0045
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	0,0565	0,0188
SiO <sub>2</sub>	2	3	0,4215	0,1405
BaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	4	5	0,256	0,0853
BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	4	0,1175	0,0392
Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3	4	0,0265	0,0088
Ba <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2	3	0,017	0,0057
Ba <sub>8</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	2	3	0,026	0,0087
BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	3	0,1995	0,0665
Ba <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>13</sub>	2	3	0,0495	0,0165
Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub>	2	3	0,01	0,0033
Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2	3	0,032	0,0107
BaSiO <sub>3</sub>	2	3	0,062	0,0207
Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	6	6	0,155	0,0517
Ba <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	4	5	0,039	0,013
Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	4	5	0,4975	0,1658
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	9	9	0,6395	0,2132
BaAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub>	5	5	0,2485	0,0828
Ba <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>16</sub>	4	4	0,133	0,0443
Сума	-	-	3,000	1,0000
Max	9	9	0,6395	0,2132
Min	1	2	0,01	0,0033

На основі проведених розрахунків та експериментальних досліджень виявлені умови прояву потрійними сполуками системи BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> в'яжучих властивостей. Встановлено, що всі потрійні сполуки виявляють в'яжучі властивості в гідротермальних умовах, оскільки вони характеризуються високими значеннями відносної електронегативності, які знаходяться в межах 0,76 – 0,82.

Для визначення фізико-механічних і технічних властивостей цементів на основі композицій бінарного перерізу BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> було синтезовано склади, що включають різну кількість моноалюмінату барію та цельзіану.

В результаті проведених випробувань визначено, що отримані цельзіанвмісні цементи є високоміцними – до 59 МПа; швидкозхоплюючимися – початок тужавіння від 25 до 38 хв., кінець – від 45 до 55 хв.; швидкоотверднучими – міцність на стиск через 1 добу – до 43 МПа; в'яжучими повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,22. Діелектричні показники складів отриманих цементів відповідають показникам для синтетичного цельзіану: пи-

томий об'ємний опір при 20 °С, Ом·м – 8,3 – 8,8·10<sup>13</sup>; пробивне напруження, кВ/мм – 32; діелектрична постійна – 7,0 – 7,3; tgα (1 МГц, 20 °С) – 0,5·10<sup>-4</sup>.

Для отримання вогнетривких силікатних алюмобарієвих цементів з високим ступенем захисту від гамма-випромінювання було вибрано композиції на основі бінарного перетину Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Фазовий склад силікатних алюмобарієвих цементів і результати випробувань їх фізико-механічних властивостей наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Фазовий склад та фізико-механічні властивості силікатних алюмобарієвих цементів**

№ п/п	Фазовий склад		В/Ц	Терміни схоплювання, год.-хв.		Межа міцності на стиск, МПа, у віці, діб				μ, см <sup>-1</sup>
	BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		початок	кінець	1	3	7	28	
1	100	-	0,17	0-38	0-55	35,8	51,2	56,3	58,2	206,6
2	90	10	0,17	0-34	0-51	43,5	56,3	58,2	59,0	213,6
3	80	20	0,17	0-31	0-49	48,1	58,2	60,6	64,4	220,5
4	70	30	0,18	0-28	0-45	51,2	59,0	64,0	69,0	227,3
5	60	40	0,18	0-29	0-48	56,3	60,1	69,1	71,7	234,2
6	50	50	0,19	0-31	0-50	59,0	64,4	76,8	82,0	241,5
7	40	60	0,19	0-26	0-32	58,1	64,0	68,3	70,8	248,1
8	30	70	0,19	0-20	0-26	51,2	53,2	56,2	64,0	254,9
9	20	80	0,19	0-18	0-20	41,0	43,5	46,1	51,2	261,9
10	10	90	0,20	0-10	0-15	32,2	35,4	38,4	40,5	268,8
11	-	100	0,20	миттєве		25,0	28,1	31,6	35,8	275,7

В результаті проведених випробувань, встановлено, що отримані цементи є високоміцними – до 82 МПа; швидкосхоплюючимися – початок тужавіння від 10 до 38 хв., кінець – от 15 до 55 хв.; швидкотверднучими – міцність на стиск через 1 добу до 59 МПа; в'язучими з низьким водоцементним відношенням 0,17 – 0,20; мають високий коефіцієнт масового поглинання (μ) до 206 – 276 см<sup>-1</sup>. Найбільш перспективним, на наш погляд, є цемент, що має фазовий склад 50 мас. % Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> і 50 мас. % BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, який характеризується високою міцністю – 82,0 МПа у віці 28 діб тверднення, високим коефіцієнтом масового поглинання μ = 241,5 см<sup>-1</sup>, початком тужавіння 31 хв., кінець – 50 хв., вогнетривкістю 1720 °С.

Визначено, що отриманий вогнетривкий цемент можна використовувати як зв'язку при виготовленні спеціальних бетонів і матеріалів, що мають підвищенні захисні властивості при одночасному впливі високих температур і радіаційного випромінювання. Найбільш перспективним є бетон, де заповнювачем був моносилікат барію BaSiO<sub>3</sub> у співвідношенні цемент : заповнювач = 1 : 3. Отриманий бетон є високоміцним – межа міцності на стиск до опромінення складає 54,8 МПа, після опромінення – 62,2 МПа; радіаційностійким – коефіцієнт ослаблення гамма-квантів дорівнює 0,46; термостійким – більш 20 циклів (1000 °С – повітря); ТКЛР в інтервалі температур від 20 до 1000 °С дорівнює (7,57 – 10,40)·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>, що задовольняє вимогам, які висувають до матеріалів захисту.

Встановлено, що актуальним напрямком використання барійвмісних матеріалів служить стоматологія, особливо в'язучі матеріали для пломбування кореневих каналів зуба з високими показниками рентгеноконтрастності. Однією з основних вимог до матеріалу є обмежений вміст оксиду барію не вище ніж 30 мас. % і відсутність розчинності у воді через 10 хв. після замішування.

Обмежений вміст оксиду барію робить неможливим використання тільки сполук системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , у зв'язку з вищесказаним було запропоновано частку оксиду барію замінити на хімічно аналогічний оксид кальцію. Такою заміною можна досягти обмеження вмісту оксиду барію, яке вимагається, а також підвищити водостійкість матеріалу. Для цього були вибрані суміші на основі оксидів  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$ , які вводились вуглекислими кальцієм та барієм, глиноземом марки Г-00 та піском тонкомолотим. Вибір фазового складу базувався на розрахунку вмісту  $\text{BaO}$  не більше 30 мас. % та використанні в якості в'язучого алюмінатів кальцію. Фазовий склад і результати випробувань фізико-механічних властивостей синтезованих цементів наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Фазовий склад та фізико-механічні властивості барійвмісних цементів**

№ п/п	Фазовий склад, мас. %	В/Ц	Умови тверднення				
			Повітряне тверднення				Тверднення у воді
			Межа міцності на стиск, МПа, у віці, діб				
			1	3	7	28	7
1	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - 52$ $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - 48$	0,300	18,0	27,0	38,0	35,0	-
2	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - 39$ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - 61$	0,240	19,0	24,0	27,0	28,0	30,4
3	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - 52$ $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} - 48$	0,256	10,0	17,0	20,0	25,0	-
4	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - 39$ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - 61$	0,261	24,0	33,0	42,0	40,0	-
5	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - 49$ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - 51$	0,260	15,0	19,0	24,0	30,0	-
6	$\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - 30$ $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - 70$	0,230	19,0	27,0	37,0	43,0	-
7	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - 60$ $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - 40$	0,248	33,0	38,0	52,0	48,0	43,0
8	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 - 70$ $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - 30$	0,340	44,0	49,0	59,0	54,0	50,0

Аналіз результатів показав, що отримані цементи є високоміцними – до 54 МПа; швидко-схоплюючимися – початок тужавіння від 25 до 38 хв., кінець – від 45 до 60 хв.; швидко-тверднучими – міцність на стиск через 1 добу – до 44 МПа; в'язучими з водоцементним відношенням 0,23 – 0,34.

В ТОВ «Лабораторія «Стома-технологія»» проведено дослідження отриманих стоматологічних цементів на замішування та пластичність маси, початок і кінець схоплювання, рентгеноконтрастність і рН водної витяжки. Доведено, що оптимальним з точки зору фізико-механічних і спеціальних стоматологічних властивостей є цемент розрахункового фазового складу 70 мас. %  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  і 30 мас. %  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ , який має наступні характеристики – початок тужавіння 25 хв., кінець – 45 хв.; міцність на стиск через 1 добу тверднення – 44 МПа, міцність на стиск на 28 добу тверднення – 54 МПа, міцність на стиск через 7 діб при твердненні в воді – 50 МПа; рентгеноконтрастність зразків (по алюмінієвій пластині) – 550 %; рН водної витяжки зразків – не менше 12.

Із залученням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу досліджено процеси фазоутворення клінкеру стоматологічного цементу раціонального складу з сировинної суміші: вуглекислий кальцій, вуглекислий барій, глинозем марки Г-00 та пісок тонкомолотий. Змінними факторами була температура (900, 1000, 1100, 1200, 1300 °С) і ізотермічна витримка (15, 30, 60, 120, 180 хв.). Встановлено, що реакції взаємодії оксидів кальцію та барію з оксидами алюмінію та кремнію з помітною швидкістю починають перебігати при температурі вище 900 °С і повністю закінчуються при 1300 °С, для всіх значень температур залежність швидкості процесу від температури та часу витримки є лінійною, що свідчить про перевагу дифузійного характеру взаємодії оксидів.

Доведено, що процеси фазоутворення в барійвмісному рентгеноконтрастному цементі відбуваються за рахунок реакцій у твердій фазі, сумарна швидкість яких задовільно описується рівнянням Гінстлінга-Броунштейна. Проведеними рентгенофазовими дослідженнями сировинних сумішей, випалених при різних температурах і часі витримки визначено, що в результаті взаємодії оксидів кальцію та барію з оксидами алюмінію та кремнію в сировинній суміші заданого фазового складу основними фазами є дібарієвий силікат і моноалюмінат кальцію, а також супутній триклинний анортит (рис. 3).

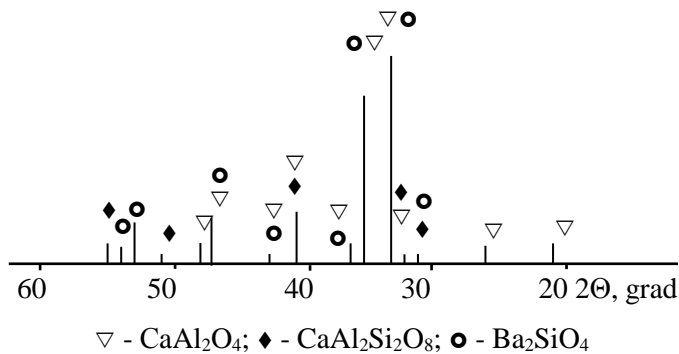


Рис. 3 Штрих-рентгенограма стоматологічного цементу розрахункового фазового складу 70 мас. %  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  і 30 мас. %  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$

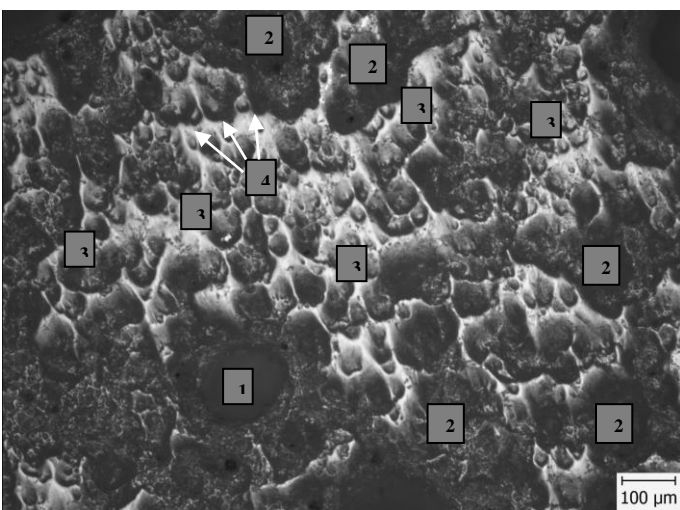


Рис. 4. Електронна мікрофотографія барійвмісного клінкеру раціонального складу:  
1 – пори; 2 – двохбарієвий силікат;  
3 – моноалюмінат кальцію;  
4 – триклинний анортит

У п'ятому розділі представлені експериментальні дослідження результатів синтезу спеціального рентгеноконтрастного барійвмісного цементу для стоматології. Отримання спеціального рентгеноконтрастного цементу раціонального складу відбувалось методом топлення у тиглях на основі високоглиноземистого цементу марки «GORCAL-70» та поліфракційного складу шамоту марки ШКН-1.

Дослідженнями зразків отриманого барійвмісного клінкеру із залученням електронного мікроскопу Axiovert 40 MAT (ДВНЗ «УДХТУ», м. Дніпропетровськ) встановлено (рис. 4), що в результаті випалу утворюється велика кількість склофази. З неї викристалізуються безкольорові призматичні кристали моноалюмінату кальцію у вигляді псевдогексагональних двійників і трійників, що зрослись. Зерна двохбарієвого силікату неправильної форми розподіляються в об'ємі склофази. В проміжках між крупними кристалами моноалюмінату кальцію та двохбарієвого силікату розташовуються безкольорові бруски

триклинного анортиту.

Підібрано раціональний режим помелу склокристалічного клінкеру, для чого проведено вимір мікротвердості по серії відпечатків алмазної пірамідки на зразку – шліфі клінкеру. В результаті проведених вимірювань на мікротвердомірі LM 700 АТ визначено, що зразок клінкера має достатньо високе значення мікротвердості: середнє значення за шкалою Віккерса – 651, за шкалою Роквелла – 57,8. Цей факт обумовлює необхідність проведення ретельного помелу до 30 годин у лабораторному кульовому млині.

За допомогою рентгенофазових та термогравіметричних досліджень доведено, що основними кристалічними фазами гідратованого цементу є, переважно,  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , в невеликій кількості присутні також  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  і  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  (рис. 5).

Мікроскопічними дослідженнями підтверджено, що структура наведеного гідратованого зразка є дрібнозернистою з рівномірним розподіленням кристалів в об'ємі. Зерна неправильної форми представляють собою агрегати, які складаються з ізометричних безкольорових ізотропних і слабоанізотропних кристалів, переважно  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . Саме таке поєднання фаз забезпечує високу міцність цементному каменю.

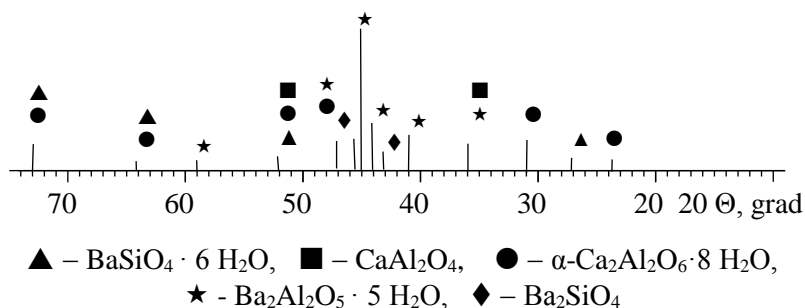


Рис. 5. Штрих-рентгенограма продуктів гідратації рентгеноконтрастного цементу складу 70 мас. %  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  – 30 мас. %  $\text{Ba}_2\text{SiO}_3$

Спеціальний рентгеноконтрастний цемент було випробувано з позитивним результатом в ТОВ «Лабораторія

«Стома-технологія» для застосування в стоматології як ендодонтичний матеріал. Встановлено, що отриманий рентгеноконтрастний барійвмісний цемент повністю задовольняє вимогам, що висуваються до стоматологічних пломбувальних ендодонтичних матеріалів.

З позитивним результатом на гамма-установці «Исследователь-1» (ХНУ ім. В.Н. Каразіна) були проведені дослідження експериментальних зразків барійвмісних цементів. В результаті дії високоенергетичними гамма-квантами на барійвмісні цементи спостерігається ефект зміцнення матеріалу. Визначено, що розроблені барійвмісні цементи можуть бути використані в радіаційностійких бетонах для спорудження локальних і глобальних видів захисту у вигляді екранів, стін і оболонок різних об'єктів атомної енергетики.

Проведено дослідження бетонних зразків для виміру коефіцієнта послаблення потоку гамма-квантів в ТОВ «Кермет-У» (м. Харків) і підтверджено, що розроблені бетони є радіаційностійкими и можуть бути рекомендовані як захисні матеріали для атомної енергетики.

**У додатках** наведено акти випуску експериментальних партій спеціальних барійвмісних цементів, акти випробовувань розроблених матеріалів, технічні умови та технологічний регламент на виробництво стоматологічного рентгеноконтрастного цементу, а також акт впровадження в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішено науково-практичну задачу створення на основі композицій високобар'євої області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  спеціальних цементів поліфункційного призначення з заданими фізико-механічними властивостями і експлуатаційними характеристиками, які регулюються технологічними параметрами на основі встановлених термодинамічних і кінетичних закономірностей формування фазового складу та мікроструктури.

За результатами проведених досліджень зроблено наступні висновки:

1. Теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено можливість отримання перспективних барійвмісних цементів на основі композицій високобар'євої області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та сформульовані основні принципи синтезу цементів поліфункційного призначення.

2. Сформована база термодинамічних даних, проведено теоретичну оцінку напряму й встановлена вірогідність протікання всього можливого масиву твердофазних реакцій обміну з участю стехіометричних сполук системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Теоретично і експериментально доведено стабільність конод системи до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , вище цієї температури відбувається зміна напрямку протікання твердофазних реакцій, що обумовлює перебудову конод  $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$  на  $\text{Ba}_3\text{SiO}_5 - \text{Ba}_3\text{SiO}_4$  і  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ , тим самим змінюючи субсолідусну будову досліджуваної системи.

3. Проведена повна тріангуляція системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  при температурі  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Розраховано та проаналізовано геометро-топологічні характеристики фаз системи з урахуванням розбиття її на 20 елементарних трикутників. Встановлено високу вірогідність існування фази  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (0,2132 %), що враховано для раціонального вибору фазового складу.

4. Визначена концентраційна область  $\text{BaO} - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$  системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , що обмежена точками складів  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$  і є перспективною для одержання поліфункційних в'язучих матеріалів. Встановлено фізико-хімічні процеси отримання запропонованих спеціальних цементів із сировинної суміші, яка складається з вуглекислого барію та кальцію, а також тонкомолотого кварцового піску й глинозему. Одержані цельзіанвмісні, вогнетривкі, радіаційностійкі та рентгеноконтрастні цементи, які є міцними – до  $82,0\text{ МПа}$  через 28 діб тверднення; швидкосхоплюючимися – початок  $25 - 38\text{ хв.}$ , кінець –  $45 - 60\text{ хв.}$ ; швидкотужавіючими – міцність на стиск через 1 добу тверднення – до  $44\text{ МПа}$ ; водоцементне співвідношення  $0,22 - 0,34$ ; питомий об'ємний опір –  $8,3 - 8,8 \cdot 10^{13}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ ; пробивне напруження –  $32\text{ кВ/мм}$ ; діелектрична постійна –  $7,0 - 7,3$ ;  $\text{tg}\alpha - 0,5 \cdot 10^{-4}$ ; коефіцієнт масового поглинання  $\mu = 241,5\text{ см}^{-1}$ ; вогнетривкість  $1720\text{ }^\circ\text{C}$ ; рентгеноконтрастність зразків (по алюмінієвій пластині) –  $550\text{ \%}$ ; рН водної витяжки складає не менше 12.

5. Встановлено особливості протікання процесів фазоутворення в сировинній суміші фазового складу  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ : (70 мас. %) –  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  (30 мас. %). Виявлено, що твердофазні реакції клінкероутворення починають перебігати з помітною швидкістю вище температури  $900\text{ }^\circ\text{C}$  і повністю завершуються при температурі  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Визначено, що для всіх значень температур швидкість сумарної взаємодії близька до лінійної функції і переважну роль в механізмі мають дифузні процеси.

6. Визначено, що основними клінкерними мінералами цельзіанвмісного цементу є моноалюмінат барію та цельзіан; вогнетривкого радіаційностійкого цементу – моноалюмінат

барію та дібарієвий силікат; барійвмісного рентгеноконтрастного цементу – моноалюмінат кальцію, дібарієвий силікат, а також супутній триклинний анортит.

7. Досліджено процеси гідратації барійвмісного рентгеноконтрастного цементу та встановлені основні продукти гідратації, які включають сукупність гідроалюмінатів кальцію та барію в раціональному поєднанні, що визначає високі міцнісні й експлуатаційні властивості цементного каменя.

8. Доведено придатність барійвмісного рентгеноконтрастного цементу як полуфабриката для пломбувальних ендодонтичних матеріалів (ТОВ «Лабораторія «Стома-технологія») і розроблено технічні умови та технологічний регламент на виробництво такого цементу. С позитивним результатом випробувано барійвмісні вогнетривкі цементы (Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна) та бетони на їх основі (ТОВ «Кермет-У», м. Харків) та встановлено, що вони є радіаційностійкими і можуть бути рекомендовані в якості матеріалів для спорудження локальних і глобальних видів захисту різних об'єктів атомної енергетики. Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Цапко Н.С. Изучение физико-механических и технических свойств бетонов полифункционального назначения / Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Н.С. Цапко, С.В. Сандул, В.П. Шаповалов // Зб. наук. пр. «ВАТ УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного». – Харків: Каравела. – 2005. – № 105. – С. 122 – 128.

*Здобувачем отримано бетони на основі кальційбарійсилікатного цементу та наведено результати їх фізико-механічних випробувань.*

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

*Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки в системі  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , що дозволило вперше виконати повну тетрадрацію системи.*

3. Цапко Н.С. Термодинамические исследования силикатов бария / Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко, А.Н. Корогодская, Н.С. Цапко, З.И. Ткачева, В.В. Дейнека, А.П. Юрченко // Вісник НТУ «ХП». – Харків. – 2006. – № 11. – С. 104 – 110.

*Здобувачем проведено розрахунки термодинамічних даних для силікатів барію.*

4. Цапко Н.С. Теоретические принципы создания современных полифункциональных материалов с использованием отходов промышленности / Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Н.С. Цапко, В.В. Дейнека, В.А. Свицерский // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – Київ. – 2006. – Вип. 22. – С. 105 – 110.

*Здобувачем отримано спеціальні цементы поліфункційного призначення з використанням відходів хімічної та металургійної промисловості.*

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

*Здобувачем отримано вогнетривкі бетони на основі кальційбарійалюмінатного цементу та наведено результати їх фізико-механічних випробувань.*

6. Цапко Н.С. Субсолидусное строение системы  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Ч1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, С.М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс. – 2007. – № 1. – С. 4 – 7.

*Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки твердофазних реакцій в системі  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , проведено попередню триангуляцію перетину  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ .*

7. Цапко Н.С. Продукты гидратации кальцийбарийсиликатного цемента / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2007. – № 1. – С. 31 – 33.

*Здобувачем вивчені продукти гідратації цементу спеціального призначення на основі силікатів кальцію та барію.*

8. Цапко Н.С. Термодинамические исследования алюминатов бария / Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, А.Н. Корогодская, О.В. Миргород, С.Н. Быканов, Е.М. Проскурня, Ф.А. Васютин, В.Н. Соловей // Вісник НТУ «ХП». – Харків. – 2007. – № 27. – С. 158 – 166.

*Здобувачем проведено розрахунки термодинамічних даних для алюмінатів барію.*

9. Цапко Н.С. Термодинамика твердофазного равновесия комбинаций фаз в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, В.М. Суховецкая // Збірник наукових праць ВАТ „УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела. – 2007. – № 107. – С. 156 – 160.

*Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки твердофазних реакцій в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та доведена можливість перебудови конод у глиноземистій області системи.*

10. Цапко Н.С. Анализ термодинамической стабильности тройных оксидов в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, С.М. Логвинков, Е.М. Проскурня, В.К. Мокрицкая // Вісник НТУ «ХП». – Харків. – 2008. – № 39. – С. 165 – 169.

*Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки для модельних реакцій диспропорціювання потрійних сполук системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та встановлено механізм їх диспропорціювання.*

11. Цапко Н.С. Термодинамическое равновесие фаз системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Н.С. Цапко, О.В. Миргород // Збірник наукових праць ВАТ „УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела. – 2008. – № 108. – С. 142 – 146.

*Здобувачем доведена можливість зміни будови системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  при температурі вище 1398 °С.*

12. Цапко Н.С. Фазовые равновесия в высокобариевой области системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, С.М. Логвинков, Е.М. Проскурня, В.К. Мокрицкая, // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2009. – № 4. – С. 218 – 221.



*Здобувачем аналізується термодинамічна рівновага комбінацій фаз системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та встановлюється зміна конод у високобарієвій області системи вище 1160 К.*

13. Цапко Н.С. Композиционные барийсодержащие материалы нового класса / Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Н.С. Цапко, В.К. Мокрицкая // Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка. – Київ. – 2009. – Вип. 33 – С. 77 – 80.

*Здобувачем отримано бетони на основі вогнетривкого цементу та встановлено можливість їх використання для виготовлення тиглей для плавки клинкера.*

14. Цапко Н.С. Анализ фазовых изменений в материалах высокобариевой области системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Н.С. Цапко, Е.М. Проскурня, С.А. Антоненко, В. К. Мокрицкая // Збірник наукових праць ВАТ „УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела. – 2009. – № 109. – С. 132 – 138.

*Здобувачем проаналізовано та експериментально доведено перебіг фазових змін у високобарієвій області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .*

15. Цапко Н.С., Мокрицкая Н.К., Проскурня Е.М. Термодинамические равновесия в субсолидусе высокоглиноземистой области системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, С.М. Логвинков, Е.М. Проскурня, В.К. Мокрицкая // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2010. – № 2. – С. 129 – 133.

*Здобувачем розраховано зміну вільної енергії Гіббса від температури для модельних ТОР з участю стехіометричних сполук досліджуваної концентраційної області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .*

16. Пат. 80369 Україна, МПК<sup>7</sup> С 04 В 35/66, В 35/18 Вогнетривка маса / Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Тищенко С.В., Цапко Н.С., Корогодська А.М., Шаповалов В.П.; заявник і власник – НТУ «ХПІ». – а 200605903; заявл. 29.05.2006, опубл. 10.09.2007, Бюл. № 14.

*Здобувачем проведено дослідження експлуатаційних характеристик тиглів з вогнетривкої маси.*

17. Пат. 32340 Україна, МПК<sup>7</sup> А 61К/02 Матеріал для пломбування кореневих каналів зуба / Бок Ю.В., Куцевляк В.Ф., Любченко О.В., Бок В.І., Івашенко С.В., Шабанова Г.М., Цапко Н.С.; заявник і власник ПП «Латус». – и200800398; заявл. 11.01.2008, опубл. 12.05.2008, Бюл. № 9.

*Здобувачем визначались фізико-технічні характеристики рентгеноконтрастного цементу.*

18. Цапко Н.С. Термодинамика твердофазного равновесия комбинаций фаз корунд – цельзиан и муллит – бариевая шпинель / С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, Н.К. Вернигора, В.М. Суховецкая // Тез. докл. Международной науч.-практической конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности. – Харьков, 25-26 апреля 2007 г. – Харьков: Каравелла. – 2007. – С. 51 – 52.

*Здобувачем наведено схему спряження твердофазних реакцій між вогнетривкими оксидами системи  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .*

19. Цапко Н.С. К вопросу о равновесии комбинаций фаз в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, В.М. Суховецкая, С.М. Логвинков // Зб. наук. статей Першої наук.-практ. конф. «Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів». – Львів, 31 травня 2007 р. – Львів. – 2007. – С. 33 – 37.

*Здобувачем проведені термодинамічні розрахунки твердофазних реакцій та встановлено можливість їх спряження у різних комбінаціях.*

20. Цапко Н.С. Твердофазные равновесия комбинаций фаз в концентрационной области системы  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Н.С. Цапко, С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, О.В. Миргород, Е.В. Христич // Тез. докл. Международной науч.-практ. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности. – Харьков, 23-24 апреля 2008 г. – Харьков: Каравелла. – 2008. – С. 47 – 48.

*Здобувачем встановлено температури спряження твердофазних реакцій в дослідженій підсистемі.*

21. Цапко Н.С. Термодинамічна стабільність комбінацій фаз в субсолідусі системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Н.С. Цапко, С.М. Логвинков, Г.М. Шабанова, О.В. Миргород // Матеріали XVI Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 4-6 червня 2008 р. – Харків: НТУ «ХПИ». – 2008. – С. 499.

*Здобувачем здійснено зрівняння значень вільної енергії Гіббса для різних комбінацій фаз системи.*

22. Цапко Н.С. Термодинамическое равновесие комбинаций фаз в субсолидусе системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Н.С. Цапко, А.Н. Корогодская, О.В. Миргород // Тези доповідей XVII Української конференції з неорганічної хімії. – Львів, 15-19 вересня 2008 р. – Львів: Видавничий центр ЛНУ. – 2008. – С. 229.

*Здобувачем термодинамічно доведено можливість зміни будови системи в області субсолідусу.*

23. Цапко Н.С. Цельзиансодержащие материалы в технологи неметаллических силикатных материалов / Н.С. Цапко, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Е.М. Проскурня, В.К. Мокрицкая // Матеріали наук.-техн. конф. «Актуальні проблеми наглядово-профілактичної діяльності МНС України». – Харків, 17 грудня 2008 р. – Харків: УЦЗУ. – 2008. – С. 99 – 100.

*Здобувачем розглянуто можливі галузі застосування цельзіанвмісних матеріалів.*

24. Цапко Н.С. Специальные вяжущие материалы на основе соединений системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / С.В. Гончарова, Н.С. Цапко, В.К. Мокрицкая, Г.Н. Шабанова, Е.М. Проскурня // Матеріали I Международной конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». – Харьков, 23-24 марта 2009 г. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2009. – С. 49.

*Здобувачем узагальнено відомості про властивості та галузі застосування спеціальних в'язучих матеріалів на основі системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .*

25. Цапко Н.С. К вопросу о стабильности тройных оксидов в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Н.С. Цапко, С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, Е.М. Проскурня, В.К. Мокрицкая // II Міжнародна (IV Всеукраїнська) конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – Київ, 22-24 квітня 2009 р. – Київ: НТУУ «КПІ», ВПІ ВПК «Політехніка». – 2009. – С. 149.

*Здобувачем проведено розрахунки реакцій в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  за участю потрійних сполук системи.*

26. Цапко Н.С. Термодинамічна стабільність комбінацій фаз у високоглиноземистій області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Н.С. Цапко, С.М. Логвінков, Г.М. Шабанова, В.К. Мокрицька, О.М. Проскурня // Матеріали XVII міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 20-22 квітня, 2009 р. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2009. – С. 599.

*Здобувачем вивчено особливості протікання твердофазових обмінних реакцій у глиноземистій області системи.*

27. Tsapko N.S. Alumina cements with spinel / G.N. Shabanova, A.N. Korogodskaya, N.K. Vernigora, O.A. Gamova, N.S. Tsapko // 17. International Baustofftagung. – Weimar, 23.-26. September 2009 – Bundesrepublik Deutschland, Tagungsbericht. – 2009 – Band 1. – P. 1-0573 – 1-0578.

*Здобувачем досліджено властивості цементів на основі моноалюмінату барію.*

28. Цапко Н.С. Термодинамическая стабильность тройных оксидов в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Н.С. Цапко, С.М. Логвінков, Г.Н. Шабанова, Е.М. Проскурня, В.К. Мокрицька // Тез. докл. Международной науч.-практ. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности». – Харків, 28-29 квітня 2009 р. – Харьков: Каравелла. – 2009. – С. 32 – 34.

*Здобувачем досліджено особливості стабілізації потрійних сполук системи за рахунок їх твердих розчинів.*

29. Цапко Н.С. Термодинамическое равновесие в субсолидусе высокоглиноземистой области системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Н.С. Цапко, С.М. Логвінков, Г.Н. Шабанова, Е.М. Проскурня, В.К. Мокрицька // Всероссийская конф. «Современные проблемы термодинамики и теплофизики». – Новосибирск, 1-3 декабря, 2009. – Новосибирск: ИНХ СО РАН. – 2009. – С. 227 – 228.

*Здобувачем проаналізована термодинамічна рівновага комбінацій фаз у високоглиноземистій області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .*

30. Цапко Н.С. Огнеупорные цементы на основе системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Н.С. Цапко, Г.Н. Шабанова, Е.М. Проскурня, В.К. Мокрицька // Матеріали наук.-практ. конф. «Наглядно-профілактична діяльність МНС України». – Харків, 16 грудня 2009 р. – Харків:УЦЗУ. – 2009. – С. 72 – 73.

*Здобувачем отримано вогнетривкі цементи на основі системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та наведено результати їх фізико-механічних випробувань.*

31. Цапко Н.С. Вивчення структури клінкеру кальційбарійалюмосилікатного цементу / Н.С. Цапко, Г.Н. Шабанова // Матеріали XVIII міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» - Харків, 12-14 травня, 2010 р. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2010. – С. 270.

*Здобувачем вивчено структуру клінкеру кальційбарійалюмосилікатного цементу та проаналізовано вплив структури на властивості отриманого цементу.*

32. Цапко Н.С. Исследование особенностей фазообразования специального цемента на основе соединений системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / Н.С. Цапко, Г.Н. Шабанова, В.К. Мокрицька, Е.М. Проскурня // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Физико-химические проблемы в технологи тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». – Харьков, 20-23 сентября 2010 г. – Харьков: Каравелла. – 2010. – С. 143 – 145.

*Здобувачем визначено константу швидкості процесу фазоутворення в барійвмісному рентгеноконтрастному цементі.*

## АНОТАЦІЇ

**Цапко Н.С. Цемент поліфункційного призначення на основі композицій високобарієвої області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2011.

Дисертація присвячена питанням розробки та одержання нових ефективних цементів поліфункційного призначення з комплексом заданих експлуатаційних характеристик на основі композицій високобарієвої області системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Отриманню спеціальних цементів передувало теоретичні дослідження трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Здійснено термодинамічну оцінку взаємних реакцій в системі, доведено перебудову конод системи, що детермінує тріангуляцію в температурних інтервалах до 1500 °С й вище. Базуючись на проведених теоретичних дослідженнях отримано цельзіанвмісні, вогнетривкі, радіаційностійкі та рентгеноконтрастні цементи, які є високоміцними – міцність на стиск до 82,0 МПа через 28 діб тверднення; швидкоохоплюючимися – початок схоплювання 25-38 хв., кінець – 45-60 хв.; швидкотверднучими – міцність на стиск через 1 добу – до 44 МПа; водоцементне співвідношення 0,22 – 0,34; питомий об'ємний опір – 8,3 – 8,8·10<sup>13</sup> Ом·м; пробивне напруження – 32 кВ/мм; діелектрична постійна – 7,0-7,3; tga – 0,5·10<sup>-4</sup>; коефіцієнт масового поглинання  $\mu = 241,5 \text{ см}^{-1}$ ; вогнетривкість 1720 °С; рентгеноконтрастність зразків (по алюмінієвій пластині) – 550 %; рН водної витяжки складає не менше 12.

**Ключові слова:** твердофазний синтез цементу, термодинаміка фазових рівноваг, система  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , субсолідусна будова, фазовий склад клінкеру, продукти гідратації, експлуатаційні властивості.

**Цапко Н.С. Цемент полифункционального назначения на основе композиций высокобариевой области системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2011.

Диссертация посвящена вопросам разработки и получения новых эффективных цементов полифункционального назначения с комплексом заданных эксплуатационных свойств на основе композиций высокобариевой области системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Сформирована база термодинамических данных, проведена теоретическая оценка направленности и установлена вероятность протекания всего возможного массива твердофазных реакций с участием стехиометрических соединений системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Теоретически и экспериментально доказана стабильность конод системы до 1500 °С, свыше этой температуры происходит изменение направленности протекания твердофазных реакций, связанных с перестройкой субсолидуного строения исследуемой системы. Проведена полная триангуляция системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  при температуре 1500 °С и выше. Рассчи-

таны и проанализированы геометро-топологические характеристики системы с учетом разбиения ее на 20 элементарных треугольников.

Определена концентрационная область системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , ограниченная точками составов  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$  и перспективная для получения полифункциональных вяжущих материалов. Разработаны физико-химические основы получения новых специальных цементов из сырьевой смеси, состоящей из углекислого бария и кальция, а также кварцевого песка и глинозема. Получены цельзиансодержащие, огнеупорные, радиационноустойчивые и рентгеноконтрастные цементы, которые являются высокопрочными – до 82,0 МПа; быстрохватывающимися – начало схватывания 25 – 38 мин., конец – 45 – 60 мин.; быстротвердеющими – прочность при сжатии через 1 сутки – до 44 МПа; с водоцементным отношением 0,22 – 0,34; удельное объемное сопротивление – 8,3 – 8,8·10<sup>13</sup> Ом·м; пробивное напряжение – 32 кВ/мм; диэлектрическая постоянная – 7,0 – 7,3;  $\text{tg}\alpha - 0,5 \cdot 10^{-4}$ ; коэффициент массового поглощения  $\mu = 241,5 \text{ см}^{-1}$ ; огнеупорность 1720 °С; рентгеноконтрастность образцов (по алюминиевой пластине) – 550 %; рН водной вытяжки составляет не менее 12.

Установлены особенности протекания процессов фазообразования в рентгеноконтрастном цементе расчетного фазового состава:  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (70 масс. %) –  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  (30 масс. %). Выявлено, что твердофазные реакции клинкерообразования начинают протекать с заметной скоростью выше температуры 900 °С и полностью завершаются при температуре 1300 °С. Определено, что для всех значений температур скорость суммарного взаимодействия близка к линейной функции и преобладающую роль в механизме выполняют диффузионные процессы. Исследованы процессы гидратации барийсодержащего рентгеноконтрастного цемента и установлены основные продукты гидратации, включающие совокупность гидроалюминатов кальция и бария в рациональном сочетании, что определяет высокие прочностные и эксплуатационные свойства цементного камня.

Доказана пригодность барийсодержащего рентгеноконтрастного цемента в качестве полуфабриката для пломбирочных эндодонтических материалов (ООО «Лаборатория «Стома-технология»). По результатам промышленных испытаний цемента на установке «Исследователь – 1» установлен эффект упрочнения материала в результате облучения барийсодержащих цементов высокоэнергетичными гамма-квантами при мощности излучения 0,16 Гр / с до дозы  $6 \cdot 10^6$  Гр. Специальный цемент рекомендуется для радиационноустойчивых бетонов, используемых в сооружениях локальных и глобальных видов защиты в качестве экранов, стен и оболочек различных объектов атомной энергетики. С позитивными результатами проведены испытания бетонных образцов на базе лаборатории ООО «Кермет-У» на установке «Кобальт». Проверена возможность применения цемента состава 70 масс. %  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и 30 масс. %  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  в смеси с тонкомолотым кварцевым песком в соотношении цемент : песок = 10 масс. % : 90 масс. % для приготовления пористого носителя катализатора. Установлено, что полученный материал представляет собой термостойкую массу с высокоразвитой пористой структурой. В результате проведенных лабораторных исследований установлено, что полученный

носитель катализатора можно рекомендовать для промышленного использования на контактных аппаратах в агрегатах производства азотной кислоты.

**Ключевые слова:** твердофазный синтез цемента, термодинамика фазовых равновесий, система  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , субсолидусное строение, фазовый состав клинкера, продукты гидратации, эксплуатационные свойства.

**Tsapko N.S. Cement for multifunctional destinations based on the compositions of highly barium  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system. – The manuscript.**

The thesis of a candidate's degree of technical sciences by speciality 05.17.11 – technology of high-melting non-metallic materials. – National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, 2011.

The dissertation is devoted to the development and production of new effective cements for multifunctional purposes with complex specified performance properties based on the compositions of highly barium  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system. Receive special cements preceded theoretical study of three component  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system. Thermodynamic valuation of mutual reactions in the system was performed, re-konod in system that determines triangulation in the temperature range to 1500 °C and above was proven. Based on the theoretical study tselzian containing cements, refractive, radiation resistant and radio-opaque cements which are high-strength (durability up to 82,0 MPa in 28 days); quick-setting (initial set is 25 – 38 min., end is 45 – 60 min.); quick hardening (durability up to 44,0 MPa in 1 day); water/cement ratio of 0,22 – 0,34; specific volumetric resistance – 8,3 – 8,8·10<sup>13</sup> Ohm·m; breakdown voltage – 32 kV/mm; dielectric constant – 7,0 – 7,3;  $\text{tg}\alpha$  – 0,5·10<sup>-4</sup>; mass absorption coefficient  $\mu = 241,5 \text{ sm}^{-1}$ ; refractoriness 1720 °C; radio-opaque of the samples (on the aluminum plate) – 550 %; pH of the water hood is not less than 12.

**Keywords:** solid-phase synthesis of cement, thermodynamics of phase equilibrium,  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system, solidus structure, phase composition of clinker, hydration products, performance characteristics.



Відповідальний за випуск  
канд. техн. наук, проф. кафедри технології кераміки  
вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП»  
Федоренко О.Ю.

Підписано до друку 03.03.2011 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетний. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9  
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Замовлення № 028583

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.  
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.  
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16

---