МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Барсова Зоя Валеріївна

УДК 666.946

В’ЯЖУЧІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ГЕКСАФЕРИТУ ТА АЛЮМІНАТІВ БАРІЮ

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2013

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімії, нафтоорганічного синтезу та хімічних технологій Української інженерно – педагогічної академії Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Ілюха Микола Григорович,
Українська інженерно-педагогічна академія,
завідувач кафедри хімії, нафтоорганічного
синтезу та хімічних технологій, м. Харків

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

кандидат технічних наук, доцент
Доронін Євгеній Володимирович,
Харківський національний університет
ім. В. Н. Каразіна, м. Харків,
доцент кафедри безпеки життєдіяльності

Захист відбудеться „ 24 ” жовтня 2013 р. о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті „Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий „ 17 ” вересня 2013 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Шабанова Г. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У зв'язку з інтенсивним розвитком енергетики, високочастотної техніки виникає потреба в в'яжучих композиційних матеріалах спеціального призначення, що мають магнітні властивості. Такі матеріали з підвищеними магнітними характеристиками можуть застосовуватись для розробки магнітних датчиків, рідин та порошків, для вирівнювання магнітних полей, як екрани для захисту електронних систем і біологічних об'єктів від впливу електромагнітного поля, а також при вирішенні проблем електромагнітної сумісності радіоелектронних засобів. Створення ефективних широкосмугових матеріалів, що забезпечують необхідний рівень захисту від електромагнітного випромінювання (ЕМВ) є перспективним напрямком подальших досліджень. Вирішити цю задачу можливо завдяки використанню багатошарових покриттів, кожне з яких дозволяє забезпечити ефективний захист в потрібному діапазоні частот. Крім того ці матеріали повинні мати достатню міцність для застосування як основи для нанесення наступного шару. Існуючі феромагнітні матеріали отримуються за ресурсоємною технологією, що вимагає підвищеної температури синтезу та потребують подальшого удосконалення комплексу властивостей для забезпечення одночасної синергетики магнітних параметрів із необхідними значеннями міцностних характеристик. Як правило, використовуються різноманітні вироби на основі металів, їх сплавів та оксидних сполук. Однак, при виготовленні конструкцій і виробів складної конфігурації та підвищеної чистоти виникають технологічні ускладнення. З цієї точки зору представляють інтерес в'яжучі матеріали, зокрема алюмінати барію, що дозволяють виготовляти вироби складної конфігурації за спрощеною технологією. Система на основі композицій $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ включає алюмінати барію, що забезпечують в'яжучі властивості та міцності характеристики, а також ферити барію, які надають потрібні магнітні властивості.

Таким чином, розробка технології в'яжучих композиційних матеріалів спеціального призначення на основі гексаферита та алюмінатів барію, які забезпечують захист від електромагнітного випромінювання в частотному діапазоні 70-90 ГГц є актуальною науково – практичною задачею, яка визначила напрямок дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась в рамках науково-дослідної тематики Української інженерно – педагогічної академії в межах держбюджетних НДР МОН України: „Створення ресурсозберігаючої технології самотвердіючих корозійностійких матеріалів" (ДР №0107U007286), „Створення теорії ресурсозберігаючого синтезу композиційних матеріалів на основі двійних оксидів і розробка на її базі нових поліфункціональних матеріалів" (№ 11-01 ДБ), „Створення науково-технічних основ ресурсо - енергозберігаючої технології в'яжучих матеріалів" (№ 10-04 ДБ), в яких здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження - розробка в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію із електрофізичними та механічними властивостями, що забезпечують захист від електромагнітного випромінювання в потрібному частотному діапазоні.

Для досягнення мети поставлені задачі:

- сформувати базу термодинамічних даних сполук системи $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$, необхідних для проведення термодинамічного аналізу;

- провести термодинамічну оцінку параметрів, що характеризують можливість протікання реакцій в системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$; теоретично обґрунтувати можливість отримання в'яжучих матеріалів перспективного класу поліфункціонального призначення із заданими властивостями на основі композицій вказаних оксидів шляхом регулювання фазового складу;

- дослідити структуру та виявити раціональний склад в'яжучих композиційних матеріалів, в межах якого можливо отримання композицій із високими магнітними та міцностними характеристиками; виявити особливості кінетики процесів фазоутворення та вивчити особливості процесів гідратації в'яжучих;

- отримати в'яжучі композиційні матеріали на основі гексаферита та алюмінатів барію за розробленою технологією та дослідити експериментально електрофізичні та механічні властивості;

- розробити ресурсозберігаючу технологію синтезу в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію, що дозволяє проводити синтез при знижених температурах.

Об'єкт дослідження - процес синтезу в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію.

Предмет дослідження – закономірності фазоутворення в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію.

Методи дослідження. В роботі застосовувались сучасні фізико – хімічні методи дослідження: рентгеноструктурний, рентгенфлуоресцентний, термографічний, фотометричний, метод скануючої електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії. Структуру та фазовий склад синтезованих матеріалів, гідратних сполук в'яжучих визначали за допомогою рентгеноструктурного, рентгенфлуоресцентного, термографічного і фотометричного аналізу та методом скануючої електронної мікроскопії.

Прогнозування раціонального фазового складу проводили за допомогою симплекс – ґратчастого методу планування експерименту. Будова системи та імовірність протікання реакцій досліджувалась з використанням термодинамічних методів аналізу твердофазних реакцій. Статистична обробка експериментальних даних та термодинамічних розрахунків виконувалась з застосуванням пакету програм Microsoft Office Excel.

Електрофізичні, механічні та захисні властивості в'яжучих композиційних матеріалів визначали згідно стандартним методикам.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше визначені вихідні термодинамічні константи потрійних сполук у системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$ та створена база термодинамічних даних; виявлені закономірності можливості протікання реакцій в оксидній системі, засновані на закономірностях фізико - хімічних процесів, що протікають в багатокомпонентних системах;

- вперше теоретично виявлено і експериментально підтверджено область утворення в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів

барію, що придатна для одержання композицій із високими магнітними та міцностними характеристиками, із сировинної суміші, що містить вуглекислий барій, магнетит та оксид алюмінію;

- вперше виявлено кінетичні закономірності протікання процесів фазоутворення, експериментально визначено параметри синтезу в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію, і встановлено, що процеси починають протікати за рахунок реакцій в твердій фазі із помітною швидкістю при температурі 900°С і завершуються при температурі 1350°С та ізотермічній витримці 3 години;
- за допомогою комплексу фізико – хімічного аналізу визначено особливості клінкероутворення композиційних матеріалів та встановлено основні клінкерні фази: гексаферит барію та алюмінати барію;
- виявлено особливості протікання процесів гідратації в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію та встановлено, що основними продуктами гідратації в'яжучих є гідроалюмінати барію різної основності і гідроксид алюмінію, які забезпечують високу міцність цементному каменю (до 75-85 МПа).

Практичне значення одержаних результатів для будівельної та радіоелектронної галузі полягає у розробці в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію для захисту електронних систем і біологічних об'єктів від впливу електромагнітного випромінювання в потрібному частотному діапазоні. Запропоновано ресурсозберігаючу технологію в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію, які мають високі магнітні та міцності характеристики, що дозволяє суттєво знизити температуру синтезу. Визначено раціональні склади сировинних сумішей для отримання в'яжучих композиційних матеріалів, де як залізовмісна складова використовувався високодисперсний магнітний матеріал, що дозволяють забезпечити зниження дії електромагнітного випромінювання в середньому на 26 дБ в діапазоні частот 70-78 ГГц.

Доведено можливість застосування розроблених в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію, які мають наступні електрофізичні та механічні властивості: коерцитивну силу до 6000-6500 Е, тангенс кута діелектричних втрат 0,09-0,22, питомий електричний опір 0,5-1,3·10^6 Ом·м, міцність при стиску після 7 діб тверднення – до 75-85 МПа, при виготовлені екранів для ефективного захисту від електромагнітного випромінювання.

Проведено випробування в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію, синтезованих за розробленою технологією, на ТОВ „Спецбудбетон" (м. Київ), в Метрологічному центрі військових еталонів ЗСУ (м. Харків).

Впроваджено в'яжучі композиційні матеріали у виробництво, а саме на ТОВ „Спецбудбетон" (м. Київ), в Науково-технічному центрі магнетизму технічних об'єктів Національної Академії наук України (м. Харків) для виготовлення спеціальних екранів для захисту від електромагнітних хвиль.

Технічна новизна розроблених в'яжучих композиційних матеріалів, отриманих за запропонованою технологією підтверджується патентами України на корисні моделі №№ 44516, 43866, 54284, 61756.

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, що виносяться на захист дисертації, отримані здобувачем особисто. Серед них: визначення мети та задач досліджень, планування та здійснення теоретичних і експериментальних робіт із вивчення процесів фазоутворення в системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$, теоретичне обґрунтування можливості синтезу та одержання за розробленою технологією в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію, визначення електрофізичних, механічних та захисних властивостей синтезованих композиційних матеріалів.

Апробація результатів дисертації. Викладені у дисертаційній роботі наукові результати доповідались та обговорювались на: Науково-практичній конференції науково – педагогічних працівників, науковців, аспірантів та співробітників академії (м. Харків, 2007 – 2009, 2011); International conference MORDEN PHYSICAL CHEMISTRY FOR ADVANCED MATERIALS, devoted to the 100th anniversary of the birth of Professor Nikolai Izmailov (м. Харків, 2007); I Міжнародній (III Всеукраїнській) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2008); Міжнародній науково-практичній конференції „Наукові дослідження – теорія та експеримент 2009" (м. Полтава, 2009); Міжнародній науково-технічній конференції „Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов" (м. Мінськ, 2009); Науково-практичній конференції. Студентство. Наука. Іноземна мова (м. Харків, 2010), I, II International Conference of Young Scientists CCT-2010 (м. Львів, 2010, 2011), V-th International conference of chemistry and modern technology for students and post-graduate students (м. Дніпропетровськ, 2011), IX Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (м. Дніпропетровськ, 2011), Тринадцятій науковій конференції „Львівські хімічні читання–2011" (м. Львів, 2011), XVIII Українській конференції з неорганічної хімії (м. Харків, 2011), II international research and practice conference European Science and Technology (м. Вейсбден, Німеччина, 2012).

Публікації. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 31 науковій праці, серед них: 11 статей у фахових наукових виданнях України, 4 патенти України на корисну модель, 16 у матеріалах конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів і висновків, 6 додатків та списку використаних джерел. Повний об'єм дисертації викладено на 216 сторінках, включаючи 46 рисунків по тексту, 1 рисунок на 1 окремій сторінці; 30 таблиць по тексту, 1 таблицю на 1 окремій сторінці, 6 додатків на 58 сторінках; 206 найменувань використаних науково - технічних джерел на 24 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** дисертації обґрунтовано актуальність обраного напрямку дослідження, сформульовано мету та задачі дослідження, відзначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ містить огляд сучасної науково-технічної літератури з питань основних існуючих феро - оксидних магнітних систем на прикладі системи ферит-гранатів, нікель-цинкових феритів та гексаферитів барію. Наведено субсолідусну будову, діаграми стану систем, фізичні та магнітні властивості сполук, що утворюються в цих системах. Наведено електрофізичні та механічні властивості магнетиту, подвійних та потрійних сполук в системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$. Дослідження матеріалів на основі композицій системи $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$ розвивались в працях вчених: K. Haneda, H. Kojima, Ю. Д. Третьяков, О. О. Пащенко, М. Г. Ілюха , Г. М. Шабанова та інші.

Проаналізовано можливі області застосування феромагнітних матеріалів - феритів, магнітних рідин та магніореологічних суспензій, які знаходять широке застосування в техніці та медицині. Зокрема в якості будівельних матеріалів, як конструкційні матеріали для побудови елементів зв'язку, для герметизації пор, для виготовлення магнітосорбентів.

Відзначено можливі методи синтезу феромагнітних матеріалів, магнетиту та магнітних рідин. Найбільш перспективними та прийнятними методами синтезу феритів є кріохімічний, золь-гель метод, метод спікання. Поширеним методом отримання магнетиту та магнітних рідин є метод хімічної конденсації.

У другому розділі наведено характеристику вихідних сировинних матеріалів, теоретичні та експериментальні методи дослідження, які реалізовані в роботі.

При дослідженні в'яжучих композиційних матеріалів використовувались реактиви, що відповідають діючим вітчизняним стандартам: барій вуглекислий, оксид алюмінію, залізо (II) сіркокисле, 7-водне, залізо (III) хлорид 6-водний, аміак водний марки ЧДА.

Для дослідження трьохкомпонентної системи $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$ використовувались сучасні методи аналізу багатокомпонентних систем: термодинамічний, математичний. Вихідні термодинамічні дані, зміна енергії Гіббса для твердофазних реакцій в залежності від температури розраховувались згідно відомим методикам. Обробка результатів досліджень здійснювалась за допомогою комп'ютерних програм.

Оптимізацію електрофізичних та механічних властивостей в'яжучих композиційних матеріалів проводили симплекс – ґратчастим методом планування експерименту.

Фазовий склад, кристалічну структуру та параметри решітки синтезованих речовин, продукти гідратації в'яжучих досліджували методом рентгенофазового (ДРОН – 2.0), рентгенфлуоресцентного (енерго - дисперсійний аналізатор JSM-6390LV (JEOL Ltd. Японія) із Rh-анодом), оптичного (растровий електронний мікроскоп JSM-840 фірми JEOL), термографічного (дериватограф STA 409 PC фірми Netzsch) аналізу, ІЧ - спектроскопії (Specord M80). Кількісну оцінку вмісту

заліза (III) та заліза (II) проводили фотометричним методом (спектрофотометр КФК – 2).

Фізико – механічні випробування в'яжучих проводились відповідно до методики малих зразків М. І. Стрєлкова, а оптимальні склади випробували відповідно до ДСТУ EN 196-1, 3, 6:2007.

Технічні властивості матеріалів визначались за методиками: коерцитивну силу вимірювали на коерцитиметрі, намагніченість насичення - на балістичному магнітометрі, питомий об'ємний опір визначали згідно ГОСТ 6433.2-71, комплексну магнітну та діелектричну проникність методом коаксіального резонатора. Вимірювання питомого об'ємного опору та комплексної магнітної та діелектричної проникності проводили без урахування похибок, що обумовлені більш високою робочою частотою. Визначення екрануючих властивостей здійснювалось на експериментальній установці у вільному просторі.

У третьому розділі досліджено фізико-хімічні умови синтезу в'яжучих композиційних матеріалів на основі сполук системи $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$. В результаті проведених термодинамічних досліджень розраховано вихідні термодинамічні константи потрійних сполук $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$. З урахуванням цих результатів створено базу термодинамічних даних (табл. 1, 2), що необхідна для проведення термодинамічних розрахунків в системі $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$. Потрійні сполуки $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$, за своїм складом наближаються до коноди $BaFe_{12}O_{19} – BaAl_{12}O_{19}$ на елементарному трикутнику. Тому проведено термодинамічні дослідження по виявленню імовірності протікання реакцій з утворенням потрійних та подвійних сполук. Деякі можливі реакції синтезу наведено нижче ($x \leq 1$):

1. $2BaCO_3+(12-x)Fe_2O_3+xAl_2O_3=2CO_2+2BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$;
2. $3BaCO_3+(12-x)Fe_3O_4+1.5xAl_2O_3+(3-0.25x)O_2=3CO_2+3BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$;
3. $2BaO+(12-x)Fe_2O_3+xAl_2O_3=2BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$;
4. $3BaO+(12-x)Fe_3O_4+1.5xAl_2O_3+(3-0.25x)O_2=3BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$;
5. $(12-x)BaFe_2O_4+xAl_2O_3=2BaAl_xFe_{12-x}O_{19}+(10-x)BaO$;
6. $(12-x)Ba_2Fe_2O_5+xAl_2O_3=2BaAl_xFe_{12-x}O_{19}+(22-2x)BaO$;

Таблиця 1

Термодинамічні константи потрійних сполук $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$

Сполука	$-\Delta H^0_{298}$, кДж /моль	S^0_{298}, Дж/моль·К	$-\Delta G^0_{298}$, кДж / моль
$BaAlFe_{11}O_{19}$	5894.23	591.38	6070.46
$BaAl_2Fe_{10}O_{19}$	6302.15	572.66	6472.80
$BaAl_3Fe_9O_{19}$	6710.07	553.93	6875.14
$BaAl_4Fe_8O_{19}$	7117.99	535.21	7277.48
$BaAl_5Fe_7O_{19}$	7525.91	516.48	7679.82
$BaAl_6Fe_6O_{19}$	7933.83	502.08	8083.45
$BaAl_7Fe_5O_{19}$	8341.75	479.03	8484.50
$BaAl_8Fe_4O_{19}$	8749.67	460.31	8886.84
$BaAl_9Fe_3O_{19}$	9157.99	441.58	9289.18
$BaAl_{10}Fe_2O_{19}$	9565.51	422.86	9691.52
$BaAl_{11}FeO_{19}$	9973.43	404.13	10093.86

Таблиця 2

Константи рівнянь теплоємності потрійних сполук $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$

Сполука	$C_p=a+bT+cT^{-2}$, Дж /моль·К			Інтервал темпера тур, К
	a	$b\cdot 10^3$	$-c\cdot 10^{-5}$	
$BaAlFe_{11}O_{19}$	179.43	33.15	–	700 – 1148
$BaAl_2Fe_{10}O_{19}$	167.9	44.85	–	630 – 1185
$BaAl_3Fe_9O_{19}$	163.24	54.40	–	570 – 1225
$BaAl_4Fe_8O_{19}$	157.35	62.87	–	518 – 1268
$BaAl_5Fe_7O_{19}$	160.51	33.63	–	460 – 1314
$BaAl_6Fe_6O_{19}$	159.94	33.32	–	410 – 1352
$BaAl_7Fe_5O_{19}$	159.36	32.52	–	360 – 1417
$BaAl_8Fe_4O_{19}$	156.96	33.21	-0.03388	320 – 1475
$BaAl_9Fe_3O_{19}$	132.59	81.42	-0.00888	260 – 1537
$BaAl_{10}Fe_2O_{19}$	153.85	33.16	0.01585	190 – 1605
$BaAl_{11}FeO_{19}$	149.77	38.47	0.04044	150 – 1680

7. $(12-x)Ba_7Fe_4O_{13}+xAl_2O_3=2BaAl_xFe_{12-x}O_{19}+(82-7x)BaO$;
8. $6BaFe_2O_4+6Al_2O_3= BaFe_{12}O_{19} + BaAl_{12}O_{19}+4BaO$;
9. $6Ba_2Fe_2O_5+6Al_2O_3= BaFe_{12}O_{19} + BaAl_{12}O_{19}+ 10BaO$.

Аналіз термодинамічних даних показав, що утворення потрійних сполук термодинамічно можливо за реакціями (5) та (6), однак менш імовірно аніж подвійних сполук за реакціям (8) та (9). Значення енергії Гіббса реакцій наведено в табл. 3 та 4.

Таблиця 3

Значення зміни енергії Гіббса для реакцій (5), (8)

Температура, К / Можливі продукти реакції	$\Delta G = f(T)$, $\frac{кДж}{моль}$	
	$BaAlFe_{11}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$ і $BaAl_{12}O_{19}$
298	-533.93	-987.22
1273	-29.77	-1020.52
1373	-59.48	-1025.62
1573	-288.42	-999.30
1773	-498.76	-1008.94
1973	-725.05	-1018.69
2173	-965.95	-1028.73

В обох випадках, коли продуктами реакцій виступають як подвійні, так і потрійні сполуки більш імовірно протікання реакцій, коли одним із вихідних компонентів є магнетит, аніж оксид заліза (III). Утворення феритів барію також більш термодинамічно імовірно коли одним із вихідних компонентів є магнетит,

аніж оксид заліза (III), що підтверджується результатами експериментальних досліджень та термодинамічних розрахунків.

Таблиця 4

Значення зміни енергії Гіббса для реакцій (6), (9)

Можливі продукти реакції / Температура, К	$\Delta G = f(T)$, $\frac{кДж}{моль}$						
	298	1273	1373	1573	1773	1973	2173
$BaAlFe_{11}O_{19}$	-957.72	-249.67	-125.81	176.17	463.57	769.88	1092.92
$BaAl_2Fe_{10}O_{19}$	-870.65	-189.37	-70.10	222.14	499.14	794.44	1105.92
$BaAl_3Fe_9O_{19}$	-783.58	-134.03	-20.16	260.67	525.49	807.93	1105.94
$BaAl_4Fe_8O_{19}$	-696.51	-77.12	31.65	301.70	555.06	825.43	1110.84
$BaAl_5Fe_7O_{19}$	-609.44	-10.17	96.01	361.26	610.41	877.27	1159.94
$BaFe_{12}O_{19}$ і $BaAl_{12}O_{19}$	-1449.54	-1260.41	-1227.76	-1121.76	-1047.33	-969.79	-890.21

Проведено дослідження особливості кінетики процесів фазоутворення в системі BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3 на прикладі $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ та $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ і $BaO \cdot Al_2O_3$ в інтервалі температур 900-1350°С, що здійснювались із використанням магнетиту як одного із компонентів.

Для всіх значень температур залежність швидкості реакції від часу витримки має лінійний характер. На початковій стадії протікання процесу швидкість реакції лімітується хімічною реакцією на границі розподілу фаз, та після утворення безперервного шару продуктів переходить в дифузійний режим. Швидкість процесів фазоутворення задовільно описується рівнянням Гінстлінга – Броунштейна.

Результати досліджень твердофазних процесів, що протікають в сировинних сумішах в інтервалі температур 900-1350ºС показують, що взаємодія оксиду барію із оксидами заліза та алюмінію з помітною швидкістю починається при 900ºС і закінчується при 1200ºС для $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ та 1350ºС для $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ та $BaO \cdot Al_2O_3$ (рис. 1). BaO повністю засвоюється при температурі 1200ºС та витримці 3 години для $BaO \cdot 6Fe_2O_3$, та при температурі 1350ºС і витримці 3 години для $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ та $BaO \cdot Al_2O_3$. К цьому часу при температурі 900, 1000, 1100ºС відповідно вступає в реакцію 45, 60 та 90 мас.% BaO для $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ та при температурі 900, 1100, 1200ºС - 40, 50, 80 мас.% BaO для $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ та $BaO \cdot Al_2O_3$.

Константи швидкості реакції виражаються наступними формулами за результатами експерименту:

для $BaO \cdot 6Fe_2O_3$

$$K = 3.16 \cdot e^{\frac{-11.44}{RT}},$$

для $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ і $BaO \cdot Al_2O_3$

$$K = 2.51 \cdot e^{\frac{-12.20}{RT}}.$$

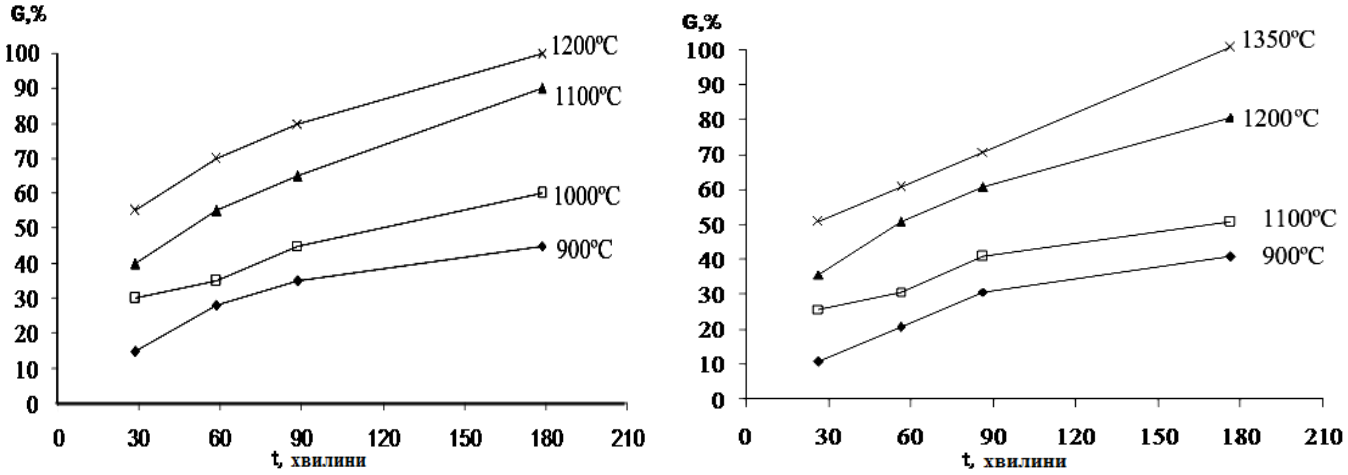

Рис. 1. Залежність ступеня перетворення від температури та часу витримки для $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ та для цементу на основі $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ і $BaO \cdot Al_2O_3$

Рентгенографічні дослідження підтверджують кінетику фазоутворення композиційних матеріалів. Рентгенофазові дослідження проби, випаленої при температурі 1350°С підтверджують, що основними фазами є гексаферит барію та моноалюмінат барію.

У четвертому розділі надано технологію отримання в'яжучих композиційних матеріалів та наведено результати їх досліджень. Розробка в'яжучих композиційних матеріалів перспективного класу спрямована на створення композитів, які складаються з в'яжучого, гексаферит барію та магнетиту. В залежності від потрібних властивостей композиційний матеріал може включати складові компоненти в різних пропорціях. При синтезі в'яжучих композиційних матеріалів як один з вихідних компонентів використовувався змішаний оксид заліза (II) та заліза (III) - (Fe_3O_4) - магнетит. Наведена удосконалена технологія синтезу магнетиту методом співосадження. Розчини солей заліза (II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ та заліза (III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ змішувались та осаджувались введенням надлишку 25%-го розчину аміаку. При цьому витримувалось молярне співвідношення компонентів Fe(II) : Fe(III) = 1:1.95. Осад відстоювався в постійному магнітному полі упродовж 24-48 годин до відділення та промивався до отримання показників слабколужного середовища.

Гексаферит барію отримували шляхом змішування та сумісного подрібнювання сировинних компонентів: синтетичного магнетиту та карбонату барію при вологості за масою 40 %, підсушували при температурі ~100ºС, брикетували при тиску 35-40 МПа, випал проводили при температурі ~1200ºС.

В'яжучі композиційні матеріали на основі гексаферит та алюмінатів барію одержували шляхом змішування вихідних компонентів: вуглекислого барію, оксиду алюмінію та попередньо отриманого магнетиту. Випал проводили при температурі 1300-1350ºС.

Прогнозовано та досліджено електрофізичні, механічні та захисні властивості композиційних в'яжучих матеріалів.

Проведено термографічні дослідження процесів, що протікають при синтезі гексаферита барію із карбонату барію та синтетичного магнетиту (зразок №1), і карбонату барію та оксиду заліза (III) (зразок №2). Термограма зразка №1 показала, що синтез гексаферита барію закінчується при ~1200°С, та для зразка №2 утворення гексаферита барію закінчується при температурі 1300°С. Зниження температури синтезу гексаферита барію (зразок №1) пояснюється впливом ультрадисперсного магнетиту, який знаходиться у колоїдно - дисперсному стані, що призводить до зниження температури розкладання карбонату барію.

Для виявлення раціональних складів в'яжучих композиційних матеріалів, що мають високі магнітні та міцності властивості застосовувався симплекс – ґратчастий метод планування експерименту. Виведені рівняння регресії залежності коерцитивної сили та границі міцності на стиск від фазового складу, які мають такий вигляд:

для розрахунку значень коерцитивної сили

$y=4500x_1+ x_2+ x_3+15798x_1x_2+14998x_1x_3$,

для розрахунку значень границі міцності при стиску

$y= x_1 + x_2 +60x_3+240x_1x_2+178x_1x_3+198x_2x_3$

де x_1, x_2, x_3 – відносний вміст фаз відповідно $BaFe_{12}O_{19}$, $BaAl_{12}O_{19}$, $BaAl_2O_4$.

Побудовано симплекс-діаграму „склад-властивості" (рис.2).

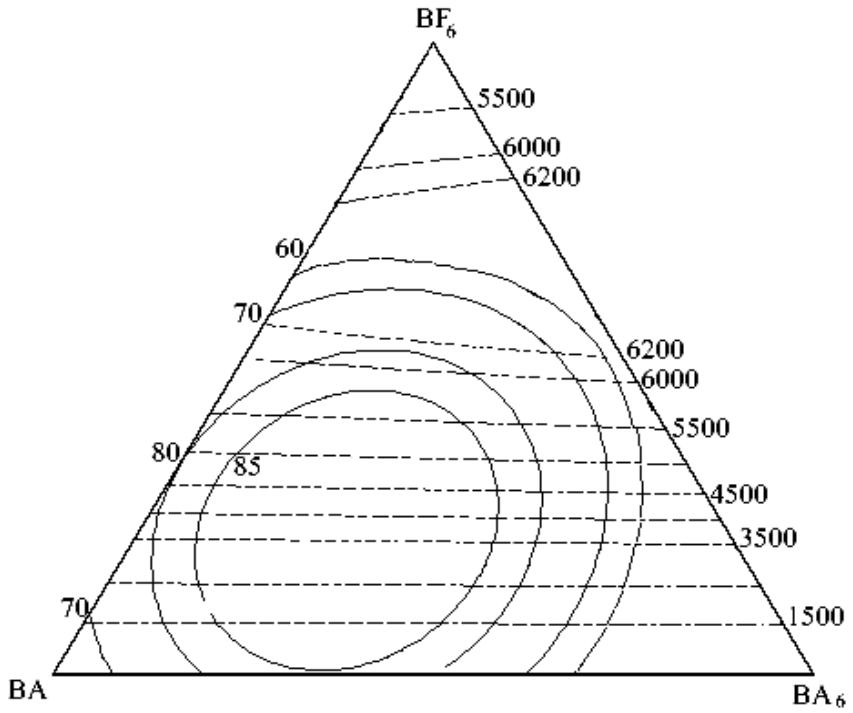

Рис. 2. Діаграма „склад - властивості" перетину $BaAl_{12}O_{19}$ – $BaFe_{12}O_{19}$ – $BaAl_2O_4$

------ - коерцитивна сила, Е;

—— - границя міцності при стиску, МПа

Аналіз діаграми „склад - властивості" дозволив виявити область утворення в'яжучих композиційних матеріалів, яка придатна для одержання композицій із високими магнітними та міцностними характеристиками: вміст $BaFe_{12}O_{19}$ має бути не менш ніж 45 мас.%, а вміст алюмінатів барію не менше 25 мас.%. Композиційні

матеріали в цій області характеризуються високою коерцитивною силою до 6000-6500 Е та границею міцності при стиску після 7 діб тверднення до 75-85 МПа.

Одержані композиційні матеріали є швидкотверднучими (міцність при стиску у віці 1 доба до 45 МПа), високоміцними (міцність при стиску після 7 діб до 75-85 МПа) повітряними в'яжучими із водо-цементним співвідношенням 0.14-0.26, та строками тужавіння початок від 41 хв. до 69 хв., кінець від 65 хв. до 101 хв.

Дослідження процесів тверднення при гідратації виявили наявність фаз (рис. 3) $BaAl_2O_4 \cdot 6H_2O$, $BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$ та $Ba_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O$, а також гелю гідроксиду алюмінію, що забезпечують високі характеристики міцності цементного каменю. Структура гексаферита барію в процесі тверднення залишається стабільною.

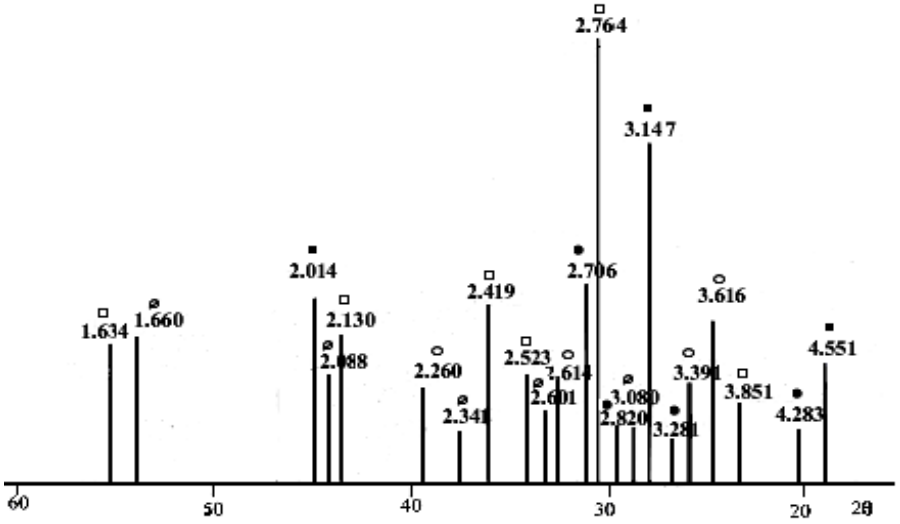

Рис. 3. Штрих – рентгенограма гідратованого в'яжучого
■ - $BaAl_2O_4 \cdot$; ○ - $BaAl_2O_4 \cdot 6H_2O$; ● - $BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$; ø - $Ba_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O$;
□ - $BaO \cdot 6Fe_2O_3$

Досліджено електрофізичні властивості в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію. Питомий об'ємний опір 0,5-1,3·10^6 Ом·м; комплексна діелектрична проникність: реальна 8,1-16,0, уявна 0,8-3,5; комплексна магнітна проникність: реальна 2,6-8,0, уявна 0,5-1,6; тангенс кута діелектричних втрат 0,09-0,22 (на частоті 70 ГГц). Отриманні характеристики підтверджують можливість використання запропонованих матеріалів для захисту від ЕМВ.

Досліджено магнітні характеристики магнетиту: питому намагніченість насичення 75 Гс·$см^3 \cdot г^{-1}$, та коерцитивну силу 250 Е, та синтезованого гексаферита барію: питому намагніченість насичення 71 Гс·$см^3 \cdot г^{-1}$ та коерцитивну силу 4500 Е.

Результати рентгеноструктурного дослідження підтвердили, що синтезований магнетит є однофазним, відповідає структурі шпінель Fd_3m, його постійна решітки співпадає із табличним значенням. Середній розмір частинок складає 2 – 5 мкм. Результати аналізу порошку гексаферита барію показали, що порошок є однофазним, а його структура відповідає гексагональній структурі $P6_3/mmc$. Постійна решітки співпадає із табличним значенням.

Проведено теоретичні (в діапазоні 70 - 90 ГГц) та експериментальні дослідження (в діапазоні частот 70 - 78 ГГц) захисних властивостей в'яжучих

композиційних матеріалів від впливу ЕМВ. В залежності від фазового складу композиційні матеріали послаблюють електромагнітне випромінювання в середньому на 26 дБ.

Наведено дані, щодо практичного використання в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію. Результати досліджень захисних властивостей в'яжучих композиційних матеріалів показали, що їх можна застосовувати при виготовлені екранів для захисту від електромагнітного випромінювання.

У додатках наведено акти випуску магнетиту, гексаферита барію, в'яжучого композиційного матеріалу на основі гексаферита та алюмінатів барію, акти випробування, акти застосування, технічні умови та технологічний регламент, наведено розрахунки економічного ефекту.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково – практичну задачу - розроблено технологію в'яжучих композиційних матеріалів спеціального призначення на основі гексаферита та алюмінатів барію, які забезпечують захист від електромагнітного випромінювання в частотному діапазоні 70-90 ГГц.

За результатами роботи зроблені висновки:

1. Сформована база термодинамічних даних сполук системи $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$ та визначені термодинамічні константи потрійних сполук: $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$.

2. Проведена термодинамічна оцінка параметрів, що характеризують можливість протікання реакцій в оксидній системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$. На основі проведеного термодинамічного аналізу встановлено, що найбільш енергетично вигідним є утворення гексаферита барію та в'яжучих композиційних матеріалів із сумішей, що містять синтетичний магнетит як один із похідних компонентів.

Теоретично обґрунтована можливість отримання в'яжучих композиційних матеріалів перспективного класу поліфункціонального призначення із заданими властивостями на основі композицій вказаних оксидів.

3. Виявлені кінетичні закономірності протікання твердофазних процесів у трикомпонентній системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$, для проведення яких використовувався магнетит як один із похідних компонентів.

Встановлено особливості кінетики процесів фазоутворення композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію, досліджено фазовий склад та структуру сполук. Виявлено, що процеси фазоутворення композиційних матеріалів протікають із помітною швидкістю при температурі 900°С і закінчуються при температурі 1350°С відповідно.

Визначено раціональні області в системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$, в межах яких можливо отримання композицій на основі гексаферита та алюмінатів барію із високими магнітними характеристиками та показниками міцності.

4. Одержано в'яжучі композиційні матеріали на основі гексаферита та алюмінатів барію та досліджено їх електрофізичні та механічні властивості. Питомий об'ємний опір $0,5\text{-}1,3\cdot10^6$ Ом·м; комплексна діелектрична проникність: реальна 8,6-16,0, уявна 0,8-3,5; комплексна магнітна проникність: реальна 2,6-8,0,

уявна 0,5-1,6; тангенс кута діелектричних втрат 0,09-0,22 (на частоті 70 ГГц), коерцитивна сила до 6000-6500 Е. Композиційні матеріали, отримані за розробленою технологією є швидкотверднучими – 25-45 МПа у віці 1 доба, високоміцними – міцність при стиску після 7 діб до 75-85 МПа, повітряними в'яжучими із водоцементним відношенням 0.14-0.26, та строками тужавіння – початок від 41 хв. до 69 хв., кінець від 65 хв. до 101 хв.

Синтезований за розробленою технологією гексаферит барію має такі властивості: коерцитивна сила 4500Е, питома намагніченість насичення 71 $Гс \cdot см^3 \cdot г^{-1}$, параметр решітки a = 5.886 Å.

Виявлені особливості протікання процесів гідратації композиційних матеріалів; встановлено, що основними продуктами гідратації є гідроалюмінати барію та гідроксид алюмінію.

Проведено випробування синтезованих в'яжучих композиційних матеріалів в умовах ТОВ „Спецбудбетон", в Метрологічному центрі військових еталонів ЗСУ і отримані позитивні результати.

5. Отримано в'яжучі композиційні матеріали, які мають достатні електрофізичні та механічні властивості з метою їх застосування при виготовлені екранів для захисту від ЕМВ. Проведено теоретичні (в діапазоні 70 - 90 ГГц) та експериментальні (в діапазоні 70 - 78 ГГц) дослідження захисних властивостей матеріалів. Визначено, що розроблені композиційні матеріали забезпечують зниження дії електромагнітного випромінювання в середньому на 26 дБ.

6. Удосконалено технологію синтезу магнетиту як основного сировинного компоненту, оптимізовано параметри його синтезу. Одержаний магнетит має такі властивості: коерцитивна сила 250 Е, питома намагніченість насичення 75 $Гс \cdot см^3 \cdot г^{-1}$, параметр решітки a = 8.396 Å. Удосконалено технологію синтезу магнітних рідин. Намагніченість насичення синтезованих магнітних рідини ~46 кА/м.

7. Розроблено технологію синтезу в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексафериту та алюмінатів барію із необхідними електрофізичними та механічними властивостями, яка дозволяє проводити синтез при знижених температурах, що досягається за рахунок використання високодисперсного магнетиту як вихідної речовини. Визначено оптимальні параметри синтезу в'яжучих композиційних матеріалів.

8. В'яжучі композиційні матеріали, синтезовані за розробленою технологією впроваджені на ТОВ „Спецбудбетон" та в Науково-технічному центрі магнетизму технічних об'єктів Національної Академії наук України для виготовлення спеціальних екранів для захисту від електромагнітного випромінювання.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Барсова З. В. Прогнозування можливих шляхів синтезу потрійних сполук в системі BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3 та її практичне застосування для ресурсозберігаючих технологій в сільському господарстві / М. Г. Ілюха, З. В. Барсова, І. В. Цихановська, В. П. Тімофеєва // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка „Проблеми енергозабезпечення та енергозбереження в АПК України". – 2008. – вип. 73, Т. 2. – С. 55–57.

Здобувачем за допомогою методів термодинаміки досліджено процеси фазоутворення в системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$.

2. Барсова З. В. Використання магнітних металічних матеріалів для ресурсозберігаючих технологій на прикладі системи $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$ та її термодинамічне дослідження / Ілюха М. Г., Барсова З. В., Цихановська І. В. // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2008. – № 8. – С. 53–57.

Здобувачем сформована база термодинамічних даних потрійних сполук в системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$, проведено аналіз можливості використання цих сполук для розробки ресурсозберігаючої технології.

3. Барсова З. В. Термодинамічні дослідження процесів фазоутворення у системі $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ / М. Г. Ілюха, З. В. Барсова, В. П. Тимофеєва, І. В. Цихановська // Науковий вісник будівництва. – 2008. – № 50. – С.105–109.

Здобувачем виявлено оптимальні похідні реагенти для синтезу сполук у системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$ та підібрані оптимальні умови синтезу потрійних сполук.

4. Барсова З. В. Кінетика фазоутворення у системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$ / М. Г. Ілюха, З. В. Барсова, І. В. Цихановська, В. П. Тімофеєва // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 1. – С. 3–6.

Здобувачем проведено кінетичні дослідження процесів фазоутворення у суміші, що містить BaO, Al_2O_3, Fe_3O_4.

5. Барсова З. В. Подвійні та потрійні сполуки у системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$. Застосування цих сполук в сільському господарстві / М. Г. Ілюха, З. В. Барсова, І. В. Цихановська, В. П. Тімофеєва // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка. „Проблеми енергозабезпечення та енергозбереження в АПК України”. – 2009. – вип. 87. – С. 59–60.

Здобувачем проведено термодинамічні дослідження по факту утворення подвійних та потрійних сполук в системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$.

6. Барсова З. В. Нанохімічна технологія магнетиту // М. Г. Ілюха, З. В. Барсова, І. О. Ведерникова, І. В. Цихановська, В. П. Тімофеєва // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 5. – С. 37–41.

Здобувачем термодинамічно обґрунтовано можливість синтезу магнетиту методом хімічної конденсації.

7. Barsova Z. Kinetic investigations of phaseformation processes in the system $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$ / N. Iloukha, Z. Barsova, I. Cwhanovskaya, V. Timofeeva // Chemistry and chemical technology. – 2010. – V.4, № 2. – P. 91–93.

Здобувачем встановлено кінетичні закономірності протікання твердофазних процесів у трикомпонентній системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$.

8. Барсова З. В. Технология производства и показатели качества пищевой добавки на основе магнетита / Н. Г. Илюха, З. В. Барсова, В. А. Коваленко, И. В. Цихановская // Східно – європейський журнал передових технологій. – 2010. – № 6 (8). – С. 32–35.

Здобувачем проведено дослідження впливу магнетиту на біологічні об’єкти.

9. Барсова З. В. Композиційні матеріали на основі барію гексаферит. Хімія та технологія // М. Г. Ілюха, З. В. Барсова, І. В. Цихановська, В. П. Тімофеєва // Хімічна промисловість України. – – 2010. – № 1. – С. 20–23.

Здобувачем проведено термографічні дослідження у системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$.

10. Барсова З. В. Изучение растворимости магнетита в условиях, имитирующих пищеварительные процессы желудочно – кишечного тракта / И. В. Цихановская, А. Ю. Денисова, О. Б. Скородумова, Е. Я. Левитин, В. А. Коваленко, А. В. Александров, З. В. Барсова // Східно – європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 6/6 (60). – С. 32–35.

Здобувачем досліджено вплив лужного та кислого середовищ на поведінку магнетиту в залежності від часу витримки в запропонованих умовах.

11. Барсова З. В. Исследование физико – технических свойств вяжущих композиционных материалов в области, богатой гексаферритом бария / Н. Г. Илюха, З. В. Барсова, И. В. Цихановская, В. П. Тимофеева // Науковий вісник будівництва. –2013. – № 71. – С.286–289.

Здобувачем проведено дослідження міцностних властивостей, процесів тверднення, продуктів гідратації в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферита та алюмінатів барію.

12. Пат. на корисну модель № 43866 UA, МПК^7 C 04 B 7/00. В'яжуче / Ілюха М. Г., Барсова З. В., Цихановська І. В., Тімофеєва В. П.; заявник та патентовласник Українська інженерно - педагогічна академія. – № u200900998; заявл. 09.02.09; опубл. 10.09.09, Бюл. № 17. – 4 с.

Здобувачем запропоновано склад в'яжучих на основі барійвміщуючих композиційних матеріалів із високими магнітними та міцностними властивостями.

13. Пат. на корисну модель № 44516 UA, МПК^7 H 01 F 1/10. Спосіб отримання в'яжучого / Ілюха М. Г., Барсова З. В., Цихановська І. В., Тімофеєва В. П. ; заявник та патентовласник Українська інженерно - педагогічна академія. – № u200903173; заявл. 03.04.09; опубл. 12.10.09, Бюл. № 19. – 4 с.

Здобувачем проведено патентний пошук щодо досягнень в виготовлені в'яжучих барійвміщуючих матеріалів, запропоновано спосіб виготовлення в'яжучого із високими магнітними властивостями.

14. Пат. на корисну модель № 54284 UA, МПК^7 C 01 G 49/00. Спосіб отримання магнетиту / Ілюха М. Г., Барсова З. В., Цихановська І. В., Тимофеєва В. П., Ведерникова І. О.; заявник та патентовласник Українська інженерно – педагогічна академія. – № u201002474; заявл. 05.03.2010; опубл. 10.11.2010, Бюл. № 21. – 4 с.

Здобувачем запропоновано оптимальну технологію синтезу магнетиту.

15. Пат. на корисну модель № 61756 UA, МПК^7 C 04 B 7/22. В'яжуче / Ілюха М. Г., Барсова З. В., Цихановська І. В., Тімофеєва В. П.; заявник та патентовласник Українська інженерно - педагогічна академія. – № u201100753; заявл. 24.01.11; опубл. 25.07.11, Бюл. №. 14. – 3 с.

Здобувачем запропоновано склад в'яжучих барійвміщуючих композиційних матеріалів із високими показниками міцності та водостійкості.

16. Барсова З. В. Потенциометрическое иследование кислотно – основных свойств жирных кислот в мицеллах ПАВ / З. В. Барсова // Збірник тез наук.–практ. конф. № 40 УІПА, Ч. 3, 24-25 січня 2007 р. – Х.: УІПА, 2007. – С. 7.

Здобувачем досліджено поведінку поверхнево-активних речовин в залежності від середовища та їх розчинність.

17. Barsova Z. V. Ionization of long-chain fatty acids in micellar solutions of surfactants / Z. V. Barsova, S. V. Eltsov, N. O. Mchedlov-Petrossyan // International conference Morden physical chemistry for advanced materials, devoted to the 100th anniversary of the birth of Professor Nikolai Izmailov, June 26-27, 2007. – Kharkiv, 2007. – P. 156–157.

Здобувачем досліджено властивості поверхнево – активних речовин, що застосовуються при синтезі магнітних рідин, в залежності від середи.

18. Барсова З. В. Физико – химическое исследование синтезированного магнетита / Н. Г. Илюха, З. В. Барсова, И. В. Цихановская // Збірник тез науково-практичної конференції № 41 УІПА, Ч. 2, 28-31 січня 2008 р. – Х.: УІПА, 2008. – С. 46.

Здобувачем проведено дослідження фізико- хімічних властивостей магнетиту.

19. Барсова З. В. Исследование и получение тройных соединений в системе $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ / Н. Г. Илюха, З. В. Барсова, И. В. Цихановская // Збірка тез доповідей І Міжнародної (ІІІ Всеукраїнської) конфененції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23-25 квітня 2008 р. – К., 2008. – С. 49.

Здобувачем досліджено можливість синтезу потрійних сполук $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$.

20. Барсова З. В. Кінетика фазоутворення у системі BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 / М. Г. Ілюха, З. В. Барсова, І. В. Цихановська // Збірник тез науково-практичної конференції №42 УІПА, 9-20 лютого 2009 р. – Х. УІПА, 2009. – С. 18.

Здобувачем знайдено кінетичні закономірності синтезу, що дозволяють розробляти в'яжучі композиційні матеріали із необхідними властивостями.

21. Барсова З. В. Кінетика фазоутворення у системі BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 / М. Г. Ілюха, З. В. Барсова, І. В. Цихановська, В. П. Тімофеєва // Міжнародна науково-практична конференція «Наукові дослідження - теорія та експеримент '2009», 18-20 травня 2009 р. – Полтава, 2009. – С. 62-64.

Здобувачем проведено кінетичну оцінку параметрів, що характеризують протіканя реакцій в оксидній системі BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3.

22. Барсова З. В. Ресурсосберегающие технологии композиционных материалов в системе BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 / Н. Г. Илюха, З. В. Барсова, И. В. Цихановская, В. П. Тимофеева // Международная научно - техническая конференция «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов», 25-27 ноября 2009 г. – Минск, 2009. – С. 209–210.

Здобувачем розглянуто можливість створення ресурсозберігаючої технології синтезу композиційних матеріалів та досліджено їх властивості.

23. Barsova Z. The chemistry of ferromagnetic materials / Z. Barsova, A. Lozovskoj, N. Iloukha // Студентство. Наука. Іноземна мова: Збірник наук. праць студентів, аспірантів та молодих науковців. – Х: ХНАДУ, 2010. – вип. 2. – С. 340–342.

Здобувачем теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість отримання в'яжучих композиційних матеріалів із спеціальними властивостями.

24. Барсова З. В. Хімія і технологія композиційних магнітних матеріалів / М. Г. Ілюха, З. В. Барсова, І. В. Цихановська // Матеріали І Міжнародної

конференції молодих вчених ССТ – 2010. Хімія та хімічні технології, 25-27 листопада 2010 р. – Львів, 2010. – С. 184-185.

Здобувачем знайдено оптимальні композиції матеріалів та склади сировинних сумішей для отримання в'яжучих композиційних матеріалів.

25. Барсова З. В. Хімія і технологія композиційних матеріалів на основі сполук системи / З. В. Барсова, Н. Г. Илюха // V-th International conference of chemistry and modern technology for students and post-graduate students, 20-22 квітня 2011 р. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 293.

Здобувачем виявлено оптимальні параметри синтезу та розроблено ресурсозберігаючу технологію синтезу композиційних матеріалів.

26. Барсова З. В. Суспензії на основі високодисперсного магнетиту / С. Н. Шерстюк, И. В. Цихановская, З. В. Барсова // Збірник наукових праць: Тринадцята наукова конференція „Львівські хімічні читання – 2011", 28 травня – 1 червня 2011 р. – Львів, 2011. – С. У22.

Здобувачем запропоновано технологію синтезу магнітних суспензій на основі магнітного матеріалу.

27. Барсова З. В. Изучение качества масляно-жировых суспензий на основе магнетита / И. С. Конюшенко, И. В. Цихановская, З. В. Барсова // IX Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 30 травня-2 червня 2011 р. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 88.

Здобувачем досліджено можливість синтезу магнітних суспензій на основі магнітного матеріалу із різними дисперсійними середовищами та їх стійкість.

28. Барсова З. В. Химия твердофазных реакций в системе BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3/ З. В. Барсова // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії, 27 червня – 1 липня 2011 р. – Харків, 2011. – С. 156.

Здобувачем досліджено фазові рівноваги в системі BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3, надано рекомендації щодо можливого використання синтезованих матеріалів.

29. Барсова З. В. Термодинамічна та кінетична оцінка реакції утворення $FeO \cdot Fe_2O_3$/ М. Г. Ілюха, З. В. Барсова, І. В. Цихановська // Матеріали II Міжнародної конференції молодих вчених ССТ – 2011. Хімія та хімічні технології, 25-27 листопада 2011 р. – Львів, 2011. – С. 182–183.

Здобувачем проведено термодинамічну та кінетичну оцінку реакції утворення магнетиту.

30. Барсова З. В. Показники якості харчової добавки на основі магнетиту / І. В. Цихановська, З. В. Барсова // Збірник тез доповідей XLIV науково – практичної конференції науково - педагогічних працівників, науковців, аспірантів та співробітників академії, 18-25 лютого 2011 р. – Харків, 2011. – С. 18.

Здобувачем досліджено якісні показники синтезованої магнітної добавки на основі магнітного матеріалу .

31. Barsova Z. V. Chemistry and technology of magnetite and barium-containing composite materials on its basis / A. Tajirov, I. V. Cwhanovskaya, Z. V. Barsova, N. G. Iluoykha // European Science and Technology: materials of the II international research and practice conference, Vol. II, May 9th–10th, 2012. – Wiesbaden, 2012. – P. 80–87.

Здобувачем запропоновано технологію синтезу гексаферииту барію на основі синтетичного магнетиту.

АНОТАЦІЇ

Барсова З. В. В'яжучі композиційні матеріали на основі гексаферииту та алюмінатів барію. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет „Харківський політехнічний інститут", Харків, 2013 р.

Дисертацію присвячено розробці в'яжучих композиційних матеріалів на основі гексаферииту та алюмінатів барію із електрофізичними та механічними властивостями, що забезпечують захист від електромагнітного випромінювання в потрібному частотному діапазоні.

Проведено термодинамічну оцінку процесів фазоутворення в системі $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$. Вперше розраховані вихідні термодинамічні константи потрійних сполук $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$. Досліджено кінетику процесів фазоутворення, розраховані константи швидкості реакції. Встановлено, що процеси взаємодії сировинних компонентів завершуються при температурі 1350°С.

Прогнозовано та досліджено електрофізичні, механічні та захисні властивості синтезованих за розробленою технологією в'яжучих композиційних матеріалів. Матеріали мають достатні магнітні – коерцитивна сила до 6000-6500 Е і міцностні властивості – міцність на стиск після 7 діб тверднення до 75-85 МПа, і забезпечують ефективний захист від ЕМВ в діапазоні частот 70-78 ГГц, послаблюючи його в середньому на 26 дБ.

Ключові слова: технологія синтезу, в'яжучі, композиційні матеріали, термодинамічні константи, алюмінат барію, гексаферит барію.

Барсова З. В. Вяжущие композиционные материалы на основе гексаферрита и алюминатов бария. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт", Харьков, 2013.

Диссертация посвящена разработке вяжущих композиционных материалов на основе гексаферрита и алюминатов бария с электрофизическими и механическими свойствами, обеспечивающими защиту от электромагнитного излучения в требуемом частотном диапазоне.

Установлены особенности протекания процессов фазообразования. Создана база термодинамических данных для расчета в системе $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$. Впервые рассчитаны термодинамические константы тройных соединений $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$. Проведены теоретические исследования возможности протекания реакций в оксидной системе с образованием тройных соединений. Проведен термодинамический анализ по определению вероятности протекания возможных

реакций в системе $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$. Установлено, что наиболее термодинамически вероятно образование двойных соединений в качестве продуктов реакции, $BaFe_{12}O_{19}$ и $BaAl_{12}O_{19}$. Определено, что образование двойных и тройных соединений наиболее энергетически выгодно из смеси, в которой одним из исходных компонентов является магнетит.

Проведены кинетические исследования процессов фазообразования $BaO·6Fe_2O_3$, и $BaO·6Fe_2O_3$ и $BaO·Al_2O_3$. Рассчитаны константы скорости реакции и энергии активации. Установлено, что процесс взаимодействия оксида бария с оксидами железа и алюминия протекает с заметной скоростью при температуре 900°С и заканчивается при температуре 1350°С для $BaO·6Fe_2O_3$ и $BaO·Al_2O_3$.

Проведены термографические исследования процессов, протекающих при синтезе гексаферрита бария из карбоната бария и синтетического магнетита, и карбоната бария и оксида железа (III). Результаты термографического анализа процессов, протекающих при синтезе гексаферрита бария, показали, что образование полученного гексаферрита бария начинается и заканчивается при более низкой температуре (~1200°С), чем гексаферрита бария, синтезированного из оксида железа (III). Образование фазы гексаферрита бария при более низкой температуре, подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа.

Гексаферрит бария получали путем смешения и совместного помола сырьевых компонентов: синтетического магнетита и карбоната бария при влажности по массе 40%, подсушивали при температуре 100ºС, брикетировали при давлении 35-40 МПа, спекали при температуре ~1200ºС.

Разработана ресурсосберегающая технология синтеза вяжущего композиционного материала на основе гексаферрита и алюминатов бария, с необходимыми электрофизическими и механическими свойствами. Его получают методом спекания при температуре 1300-1350°С из таких исходных компонентов как оксид алюминия, карбонат бария и железосодержащий компонент - магнетит.

Усовершенствована технология получения магнетита, оптимизированы параметры его синтеза. Магнетит получали методом соосаждения солей железа (II) и железа (III) раствором аммиака.

Спрогнозированы и исследованы электрофизические, механические и защитные свойства вяжущих композиционных материалов. Оптимизацию электрофизических и механических свойств вяжущих композиционных материалов проводили симплекс – решетчатым методом планирования эксперимента. Для расчетов использовалась модель второго порядка. Вяжущие композиционные материалы на основе гексаферрита и алюминатов бария оптимального состава характеризуются высокой коэрцитивной силой до 6000 - 6500 Э и границей прочности при сжатии до 75-85 МПа после 7 суток. Исследованы магнитные характеристики магнетита: удельная намагниченность насыщения 75 $Гс·см^3·г^{-1}$, и коэрцитивная сила 250 Э, и синтезированного гексаферрита бария: удельная намагниченность насыщения 71 $Гс·см^3·г^{-1}$ и коэрцитивная сила 4500 Э.

Синтезированные вяжущие композиционные материалы обеспечивают эффективную защиту от электромагнитного излучения в частотном диапазоне 70-78 ГГц, ослабляя его в среднем на 26 дБ.

Исследованы процессы гидратации, протекающие при твердении вяжущих композиционных материалов на основе гексаферрита и алюминатов бария. Результаты исследований свидетельствуют об образовании гидроалюминатов бария следующего состава $BaAl_2O_4 \cdot 6H_2O$, $BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$, $Ba_2Al_2O_5 \cdot 5H_2O$ и геля гидроксида алюминия, что обеспечивает высокие характеристики прочности цементного камня.

Дифракционные максимумы $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ в процессе твердения мало изменяются, что свидетельствует о стабильности его кристаллической структуры.

Кривые ДТА показывают, что при нагревании наблюдается удаление механической и кристаллизационной воды и указывают на переход поликристаллогидратов $BaAl_2O_4 \cdot 6H_2O$, $BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$ в монокристаллогидрат $BaAl_2O_4 \cdot H_2O$; при температуре 810°С гелеобразная часть продуктов гидратации переходит в кристаллическую форму. Эти эффекты максимально проявляются при исследовании проб со сроком твердения 28 суток.

Техническая новизна полученных вяжущих композиционных материалов подтверждается патентами Украины на полезную модель № 43866, 44516, 54284 и 61756.

Ключевые слова: технология синтеза, вяжущие, композиционные материалы, термодинамические константы, алюминат бария, гексаферрит бария.

Barsova Z. V. Binding composite materials based on hexaferrite and aluminates of barium. – Manuscript.

Thesis for granting the candidate's degree of technical sciences on specialty 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. - National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute", Kkarkiv, 2013.

The thesis is devoted to developing the technology and synthesis of binding composite materials based on hexaferrite and aluminates of barium with electrophysical and mechanical properties which protect against electromagnetic radiation in necessary frequency range.

It was carried on the thermodynamic estimation of phaseformation processes in the system $BaO – Al_2O_3 – Fe_2O_3$. The thermodynamics parameters of triple compounds $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ are calculated at first. The kinetic of phaseformation processes has been investigated, the constants of reaction rate have been calculated. It has been established that the interaction processes of raw materials finished at 1350°C.

It was prognosticated and investigated electrophysical, mechanical and protective properties of synthesized binding composite materials according to the created technology. The materials have necessary magnetic and high-strength properties: coercive force is up to 6000-6500 Oe, compressive strength for the 7 day is up to 75-85 MPa, and provide the effective protection against EMR in frequency range from 70 to 78 GHz reducing the effect of EMR on 26 dB.

Key words: synthesis technology, binding materials, composite materials, thermodynamics constants, barium aluminate, barium hexaferrite.