

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

КОРОГОДСЬКА АЛЛА МИКОЛАЇВНА 

УДК 666.946 : 666.974.2

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ТУГОПЛАВКИХ НЕФОРМОВАНИХ  
МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ  
(Mg, Ca, Sr, Ba)O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

**Науковий консультант:** 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, старший науковий  
співробітник  
**Пащенко Євгеній Олександрович**,  
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля  
НАН України, м. Київ,  
завідувач відділу фізико-хімії та технології  
композиційних абразивних матеріалів, розробки  
та застосування інструментів з них

доктор технічних наук, професор  
**Салей Аркадій Аркадійович**,  
ДВНЗ «Український державний хіміко – технологічний  
університет», м. Дніпропетровськ,  
завідувач кафедри хімічної технології в'язучих  
матеріалів

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

Захист відбудеться « 3 » грудня 2015 р. о 12<sup>00</sup> 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, технічний корпус (аудиторія 22).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2015 р.

В.о. вченого секретаря  
спеціалізованої вченої ради



Тульський Г.Г.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Зі зміною структури металургійного виробництва в Україні розширюється номенклатура використовуваних вогнетривких матеріалів: зростає частка неформованих вогнетривів високої якості, оскільки при цьому виключається значна за часом і енерговитратами операція випалу штучних виробів, а також спрощується операція створення футеровочного шару. Герметичність і відсутність швів в монолітній футерівці підвищує її стійкість при високій температурі до структурного руйнування. Крім того, низька теплопровідність неформованих вогнетривів дозволяє приблизно на 20 – 30 % зменшити товщину футеровки.

Невід’ємною частиною неформованих вогнетривів є в’язучий матеріал, який забезпечує міцність після тверднення і формує зносостійку структуру. Найчастіше у вогнетривких неформованих матеріалах як зв’язку використовують глиноземні та високоглиноземні цементи, головним недоліком яких є значне тепловиділення та спад міцності до 28 діб тверднення внаслідок перекристалізації гідратних новоутворень. Уникнути цього можливо шляхом варіації фазового складу цементу, що надає готовому матеріалу підвищену міцність, низьку пористість, вогнетривкість, знижене розміщення при високих температурах, термостійкість, стійкість до впливу агресивних середовищ. У складі алюмінатів кальцію, які є основою глиноземних цементів, доцільною є заміна оксиду кальцію на інші оксиди лужноземельних елементів з високою температурою плавлення, а також часткова заміна оксиду алюмінію на оксид хрому (III), що надасть отримуваним в’язучим матеріалам підвищену стійкість до дії розплавів шлаків та металів. Отримання таких матеріалів обмежується недостатністю досліджень фізико-хімічних закономірностей розвитку фазових рівноваг у багатокомпонентних системах, які містять алюмінати та хроміти лужноземельних елементів, що не дозволяє прогнозувати фазовий склад неформованих матеріалів. Таким чином, науково-технічна проблема створення концепції одержання тугоплавких неформованих матеріалів з комплексом необхідних експлуатаційних характеристик на основі алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів є актуальною та визначила основні напрямки дисертаційного дослідження.

**Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» в рамках фундаментальних та прикладних держбюджетних тем МОН України: «Теоретичні основи створення нового класу радіаційностійких барійвмісних цементів на основі композицій багатокомпонентних систем» (ДР № 0103U001528), «Створення концептуальних положень отримання барійвмісних поліфункціональних в’язучих матеріалів з регульованим фазовим складом» (ДР № 0106U001508), «Створення теоретичної концепції отримання спеціальних в’язучих зі спрямованим регулюванням твердофазних реакцій обміну в системі  $(Ca, Sr, Ba)O - Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ » (ДР № 0109U002415), «Розробка вогнетривких композиційних матеріалів з використанням золь-гель процесу та промислових відходів» (ДР № 0113U000443), «Розробка дисперсійнозміцнених композиційних карбідкремнієвих та цирконійвмісних матеріалів підвищеної зносостійкості» (ДР № 0115U000536), де здобувач була виконавцем етапів теоретичних та експериментальних досліджень і госпдоговірної роботи «Дослідження можливості використання шлаків водоочищення в технології

в'язучих матеріалів» (ПрАТ «Сєверодонецьке об'єднання Азот», м. Сєверодонецьк, Луганська обл.), де здобувач була відповідальним виконавцем.

**Мета і задачі дослідження.** *Метою* дисертаційної роботи є створення теоретичних основ та розробка технології тугоплавких неформованих матеріалів з високою міцністю, вогнетривкістю та стійкістю до дії агресивних середовищ на основі алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів.

Для досягнення поставленої мети визначені наступні *задачі*:

- розрахувати термодинамічні константи бінарних та потрійних сполук оксидних алюмінатних, хромітних та алюмохромітних систем, які відсутні у довідковій літературі, систематизувати термодинамічну базу вихідних даних алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів;

- теоретично спрогнозувати існування взаємних комбінацій фаз у багатокомпонентних хромвмісних системах та дослідити субсолідусну будову трикомпонентних алюмінатних, хромітних і алюмохромітних систем методом тріангуляції та чотирикомпонентних алюмохромітних систем методом тетраедрації;

- визначити характеристики досліджуваних багатокомпонентних систем та оптимізувати області, придатні для синтезу вогнетривких, високоміцних алюмохромітних цементів і розробки складів тугоплавких неформованих матеріалів на їх основі; обґрунтувати принципи регулювання якісного та кількісного складу тугоплавких неформованих матеріалів;

- експериментально дослідити фізико-механічні та технічні властивості і оптимізувати склади цементів з високими експлуатаційними характеристиками на основі композицій алюмохромітних систем;

- встановити послідовність процесів фазоутворення у клінкерах алюмохромітних цементів і дослідити їх структуру та фазовий склад;

- виявити особливості протікання процесів гідратації та формування структури цементного каменю алюмохромітних цементів;

- розробити технологію отримання вогнетривких алюмохромітних цементів і бетонів на їх основі, впровадити результати роботи у промисловість та навчальний процес.

*Об'єкт досліджень* – процеси спрямованого формування фазового складу та структури високоміцних вогнетривких алюмохромітних цементів та бетонів у багатокомпонентній системі  $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

*Предмет досліджень* – закономірності та особливості взаємодії оксидів при структуро- та фазоутворенні алюмохромітних клінкерів, механізм та процеси гідратації, які обумовлюють формування комплексу заданих властивостей та експлуатаційних характеристик алюмохромітних цементів і тугоплавких неформованих матеріалів на їх основі.

**Методи досліджень.** Дослідження будови підсистем багатокомпонентної системи  $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  виконувалось із застосуванням сучасних термодинамічних, геометро-топологічних та фізико-хімічних методів аналізу. Експериментальні дослідження фазового складу та мікроструктури матеріалів проводились з використанням комплексу апаратурних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового (дифрактометр «ДРОН-3М»), диференційно-термічного (дериватограф

$Q - 1500$  Д системи *F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey*), ІЧ-спектроскопії (інфрачервоний фур'є-спектрометр *Tensor 27*), петрографічного (універсальний дослідницький мікроскоп *NY-2E*), електронно-мікроскопічного (*JSM-840 scanning microscope* та растровий електронний мікроскоп – мікроаналізатор *PEMMA-101A*). Фізико-механічні та технічні властивості розроблених матеріалів визначались згідно діючих ДСТУ та міжнародних стандартів *ISO*. Обробка експериментальних даних та оптимізація складів алюмохромітних цементів та бетонів виконувалась із застосуванням методів математичної статистики з використанням програмних пакетів *Microsoft Office Excel* та *Triangle 1.0*.

### **Наукова новизна отриманих результатів:**

Вперше:

- теоретично обґрунтовано основи технології тугоплавких неформованих матеріалів на основі композицій, які містять алюмінати та хроміти лужноземельних елементів, що базується на переважному термодинамічно вигідному співіснуванні заданих комбінацій фаз у субсолідусній будові багатокомпонентних підсистем оксидної системи  $(Mg, Ca, Sr, Ba)O - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ ;

- розраховано термодинамічні константи бінарних та потрійних алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів, які відсутні у довідковій літературі, та систематизовано базу термодинамічних даних сполук, що входять до складу багатокомпонентної системи  $(Mg, Ca, Sr, Ba)O - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ ;

- з урахуванням стабільних фаз при температурах  $1400 - 1700$  °С уточнено субсолідусну будову трикомпонентної системи  $CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  та чотирикомпонентної системи  $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , і встановлено будову трикомпонентних систем  $SrO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ ,  $BaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ ,  $MgO - SrO - Al_2O_3$ ,  $MgO - BaO - Al_2O_3$ ,  $MgO - SrO - Cr_2O_3$ ,  $MgO - BaO - Cr_2O_3$  та чотирикомпонентних систем  $MgO - SrO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  і  $MgO - BaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , які є основою неформованих матеріалів заданого фазового складу. Відзначено подібність будови алюмінатних, хромітних та алюмохромітних систем, яка полягає у співіснуванні алюмінатів з хромітом лужноземельного елемента, що обумовлює стабільні технологічні параметри синтезу високоміцних, вогнетривких алюмохромітних в'язучих матеріалів та бетонів на основі їх композицій;

- визначено послідовність процесів фазоутворення у сировинних сумішах, які містять  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $Al_2O_3$  та  $Cr_2O_3$ , взятих в заданому стехіометричному співвідношенні та відзначено, що взаємодія оксидів лужноземельних елементів з оксидами алюмінію та хрому носить переважно дифузійний характер, а швидкості взаємодії задовільно описуються рівнянням Гінстлінга-Броунштейна. Експериментальними дослідженнями, термодинамічними розрахунками та розрахунками енергії кристалічної ґратки встановлено послідовність утворення алюмінатів і хромітів різної основності, що є умовою формування дефектної структури клінкерів;

- дослідженням клінкерів алюмохромітних цементів встановлено, що їх розрахунковий фазовий склад відповідає експериментально отриманим складам. Наявність у клінкерах обмежених твердих розчинів дефектної структури обумовлює підвищену механічну міцність цементів за рахунок збільшення вільної енергії кристалічної ґратки;

– встановлено структуру гідратованих алюмохромітних цементів, яка за результатами комплексного фізико-хімічного аналізу містить конгломерат непрореагованих алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів, гідроалюмінати та вторинні карбонати лужноземельних елементів, гідроксид алюмінію як у кристалічному (для кальцієвих алюмохромітних цементів), так і в колоїдному (для стронцієвих та барієвих алюмохромітних цементів) стані, а також гідроксид хрому. Гідравлічно інертні хроміти лужноземельних елементів беруть активну участь у процесах гідратації та формуванні структури цементного каменю як основа для росту гідратних новоутворень. Гідравлічно активна алюмінатна фаза спеціальних алюмохромітних цементів пов'язана із зернами непрореагованого хроміту, що обумовлює міцність затверділого цементного каменю.

**Практичне значення отриманих результатів** для металургійної, енергетичної та вогнетривкої галузей промисловості полягає у тому, що на основі проведених досліджень будови алюмохромітних систем оптимізовано області складів, придатних для отримання високоміцних, вогнетривких алюмохромітних цементів та бетонів на їх основі. Встановлено, що розроблені алюмохромітні цементні у залежності від фазового складу відносяться до в'язучих матеріалів гідравлічного (кальцієві), повітряного (барієві) або повітряно-вологого (стронцієві) тверднення, є швидкоутужавіючими (початок тужавіння від 40 хв. до 2 год., кінець тужавіння від 55 хв. до 4 год. 15 хв.), з нормальним водоцементним співвідношенням (0,23 – 0,29), швидкотверднучими (у віці 1 доби тверднення границя міцності при стиску складає 30 – 40 МПа, границя міцності при вигині складає 5,8 – 6,4 МПа), високоміцними матеріалами (границя міцності при стиску у віці 28 діб тверднення досягає 57 – 75 МПа, границя міцності при вигині складає 6,2 – 6,8 МПа) з вогнетривкістю 1700 – 1900 °С.

Розроблено ресурсо- та енергозберігаючу технологію отримання алюмохромітних цементів з використанням відходів хімічної галузі промисловості, а також технічну документацію на випуск дослідно-промислових партій. В умовах ТОВ НВП «ДОМІНАНТА» (м. Костянтинівка, Донецька обл.) випущено дослідно-промислову партію трьох видів алюмохромітних цементів з високими фізико-механічними властивостями.

Розроблено склади високоміцних, вогнетривких бетонів на основі алюмохромітних цементів, які характеризуються високими експлуатаційними показниками: границя міцності при стиску у віці 28 діб тверднення – 49 – 56 МПа; відкрита пористість – 10,9 – 11,6 %; вогнетривкість – 1800 – 2000 °С; термостійкість 1300 °С – вода – понад 25 теплосмін; температура початку деформації під навантаженням 0,2 МПа – 1510 – 1560 °С; термічний коефіцієнт лінійного розширення –  $(8,4 \div 11,6) \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ ; ступінь розміцнення в інтервалі температур 20 – 1000 °С – 11,4 – 17,6 %; шлако- та металостійкість (по глибині проникнення): для основного доменного шлаку – 1,8 – 2 мм, для розплаву метала – відсутня.

Розроблено загальну технологічну схему виробництва тугоплавких неформованих матеріалів на основі алюмохромітних цементів, за якою передбачено виробництво сухих вогнетривких бетонних сумішей, бетонних мас для створення монолітних футеровок, бетонних виробів для формування футеровки блоками. Технічна новизна розробок захищена 4 патентами України.

Тугоплавкі неформовані матеріали, розроблені з використанням алюмохромітних цементів, було апробовано в промислових та напівпромислових умовах: у високотемпературній повітряній печі Інституту високих технологій Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна; на ТОВ НВП «Зоря» (м. Рубіжне, Луганська обл.) у футерівці термопечей утилізації відходів виробництва сирого бензолу; на ТОВ НВП «ДОМІНАНТА» (м. Костянтинівка, Донецька обл.) у футерівці обертової печі випалу клінкеру; на базі НВП «ТЕПЛОРЕМСТРОЙ» (м. Харків) в періодичних високотемпературних печах. Представлені рекомендації щодо подальшого використання бетонів на основі алюмохромітних цементів в теплових агрегатах та установках металургійної, енергетичної та вогнетривкої промисловості України.

Теоретичні та практичні результати, отримані при виконанні досліджень впроваджені у практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при підготовці студентів за спеціальністю 05130104 – «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

**Особистий вклад здобувача.** Наукові положення і результати, викладені в дисертаційній роботі та винесені на захист, отримані особисто здобувачем. Серед них: визначення мети, постановка завдань досліджень; систематизація бази термодинамічних даних алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів; систематизація даних про субсолідусну будову підсистем багатокомпонентної системи  $(Mg, Ca, Sr, Ba)O - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ ; проведення термодинамічного і геометро-топологічного аналізу багатокомпонентних систем та обґрунтування принципів регулювання якісного і кількісного складу тугоплавких неформованих матеріалів; дослідження особливостей структуро- та фазоутворення клінкерів алюмохромітних цементів і виявлення протікання процесів гідратації та формування структури цементного каменю; розробка технології високоміцних, вогнетривких алюмохромітних цементів і бетонів на їх основі; формулювання висновків; впровадження результатів роботи в промисловість та навчальний процес.

**Апробація результатів дисертації.** Загальні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: Міжнародних науково-технічних конференціях «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості» (м. Харків, 2005 – 2009, 2011 – 2015 рр.); «Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті» (м. Харків, 2014, 2015 рр.); Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2008 р.); «Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства» (м. Макіївка, 2013 р.); «Молодь та наука: Реальність і майбутнє» (м. Невіномисськ, Росія, 2011 р.); Міжнародних конференціях аспірантів і молодих вчених «Сучасні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Харків, 2009, 2011 рр.); Міжнародній Самсонівській конференції «Матеріалознавство тугоплавких сполук» (м. Київ, 2014 р.); Всеросійських наукових конференціях з міжнародною участю «Високотемпературна хімія оксидних наносистем» (м. Санкт-Петербург, Росія, 2013 р.); «II Байкальський матеріалознавчий форум» (м. Улан-Уде, Росія, 2015 р.); Міжнародних конгресів по будівельним матеріалам «Ibausil» (м. Веймар, Німеччина, 2006, 2009, 2012 рр.); Українських науково-технічних конференціях з міжнародною участю «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2006,

2011 рр.); «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2011 р.), Всеукраїнській науковій конференції аспірантів та молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2008 р.); а також на науково-методичному семінарі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» (2015 р.).

**Публікації.** Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковані в 70 наукових публікаціях, з них: 1 монографія, 25 статей у наукових фахових виданнях України (з них 2 – у виданнях, включених у міжнародні наукометричні бази), 10 – у закордонних періодичних фахових виданнях, 4 патенти України, 30 – у матеріалах конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 431 сторінку; з них 74 рисунки по тексту; 74 рисунки на 54 сторінках; 44 таблиці по тексту; 27 таблиць на 18 сторінках; список використаних джерел інформації із 278 найменувань на 30 сторінках; 13 додатків на 37 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету та напрямки її досягнення, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

**Перший розділ** присвячено аналізу питань, які визначають розв'язання проблеми створення тугоплавких неформованих матеріалів на основі сполук лужноземельних елементів.

Проаналізовано перспективи використання у сучасній промисловості шпінельних вогнетривів, у тому числі хромвмісних. Наведено особливості процесів, які протікають при отриманні таких матеріалів, проаналізовано принципи формування високих експлуатаційних характеристик вогнетривких шпінельних хромвмісних формованих виробів.

Відзначено переваги та недоліки, а також сучасні світові тенденції виробництва неформованих матеріалів на основі гідратаційних в'язучих. Проаналізовано основні види неорганічних в'язучих матеріалів та заповнювачів, які використовуються сучасною промисловістю для отримання тугоплавких неформованих матеріалів. Надано аналіз механізмів формування фізико-механічних та технічних властивостей неформованих вогнетривів у залежності від умов експлуатації. У результаті проведеного аналізу обґрунтована концептуальна можливість отримання тугоплавких неформованих матеріалів на основі алюмінатів та хромітів лужноземельних елементів, обмежена недостатньою вивченістю багатокомпонентних оксидних систем, які містять дані сполуки, що не дозволяє розробити ресурсо- та енергозберігаючу вітчизняну технологію тугоплавких неформованих хромвмісних матеріалів.

Аналіз науково-технічної літератури з питань особливостей будови багатокомпонентних систем, що містять алюмінати та хроміти лужноземельних елементів, показав їх недостатню вивченість як вітчизняними, так і зарубіжними вченими. Основні відомості про будову хромвмісних систем викладені у роботах Буднікова П.П., Торопова Н.А., Бережного А.С. та інш. Відзначено, що існують суперечливі дані щодо існування деяких бінарних та потрійних алюмінатних, хромітних та алю-

мохромітних сполук, відсутні дослідження їх кристалооптичних, фізико-хімічних, гідравлічних та технічних властивостей, а також вихідних термодинамічних констант, що унеможлиблює проведення досліджень багатоконпонентних систем на основі алюмінатів та хромітів лужноземельних елементів і розробку на їх основі вогнетривких в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення із заданим фазовим складом.

Таким чином, перспективним напрямком є розробка тугоплавких неформованих матеріалів на основі алюмінатів лужноземельних елементів зі структурою шпінелі, в яких сполуки алюмінію частково замінені на сполуки хрому (III), що дозволить надати отриманим матеріалам високу міцність, вогнетривкість, стійкість до дії розплавлених металів та шлаків, термостійкість.

**В другому розділі** наведена характеристика вихідних сировинних матеріалів; обґрунтовано можливість використання відходів в технології в'язучих матеріалів; визначено вибір методик експериментальних досліджень; надано опис розрахункових методів, використаних у дисертаційній роботі.

При дослідженні підсистем багатоконпонентної системи  $(Mg, Ca, Sr, Ba)O - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  і розробці технології алюмохромітних цементів та бетонів на їх основі використовувалися такі сировинні матеріали: магній вуглекислий основний водний (ГОСТ 6419-78); вуглекислий кальцій технічний (ГОСТ 4530-86); вуглекислий стронцій технічний (ТУ 95-2326-91); вуглекислий барій технічний (ГОСТ 2149-75); глинозем металургійний марки Г-00 (ГОСТ 30558-98); оксид хрому (III) марки ЧДА (ГОСТ 2912-79); порошок периклазовий ППЕ-92 (ГОСТ 24862-97-99); крейда Шебелинського родовища (ГОСТ 12085-88); хромітовий концентрат Південно-Саранівського родовища (ТУ 14-9-144-77); кальційвмісні відходи водоочищення та відхід відпрацьованого алюмохромового каталізатору пароповітряної конверсії вуглеводнів ДІАП-14С ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот» (м. Северодонецьк, Луганська обл.); барійвмісні відходи виробництва амінокапронової кислоти ДП «Завод хімічних реактивів» НТК «Інститут монокристалів» (м. Харків).

Дослідження будови підсистем багатоконпонентної системи  $(Mg, Ca, Sr, Ba)O - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  виконувалось із застосуванням сучасних термодинамічних, геометро-топологічних та фізико-хімічних методів аналізу. Експериментальні дослідження фазового складу та мікроструктури матеріалів проводились з використанням комплексу апаратурних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового (дифрактометр «ДРОН-3М»), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500Д системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdely), ІЧ-спектроскопії (інфрачервоний фур'є-спектрометр Tensor 27), петрографічного (універсальний дослідницький мікроскоп NY-2E), електронно-мікроскопічного (JSM-840 scanning microscope та растровий електронний мікроскоп – мікроаналізатор РЕММА-101А).

Фізико-механічні випробування цементу проводились згідно методики малих зразків М.І. Стрелкова, а оптимальні склади цементу – у відповідності з ДСТУ EN 196-(1, 3, 6):2007 «Методи випробувань цементів». Технічні властивості розроблених матеріалів визначались за стандартними методиками: вогнетривкість – за ISO 528:1983, термостійкість – за ГОСТ 7875.2-94, температура початку деформації під навантаженням – за ГОСТ 4070-2000, ступінь розміщення – за величиною зменшення механічної міцності при підвищенні температури, термічний коефіцієнт лі-

нійного розширення – дилатометричним методом за допомогою кварцового дилатометру ДКВ-5А, шлако- та металостійкість – статичним методом за глибиною проникнення.

Математична обробка експериментальних даних здійснювалася з використанням симплекс-гратчастого методу планування експерименту та методів математичної статистики з використанням програмних пакетів *Microsoft Office Excel* та *Triangle 1.0*.

**Третій розділ** присвячений розробці теоретичних основ створення тугоплавких неформованих матеріалів на основі алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів.

Для проведення термодинамічного аналізу у багатокомпонентних підсистемах оксидної системи (Mg, Ca, Sr, Ba)O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> розраховані термодинамічні константи бінарних і трикомпонентних алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів, які відсутні в довідковій літературі, і систематизована база термодинамічних даних сполук, що входять до складу багатокомпонентної системи. Встановлено, що отримані термодинамічні дані адекватно корелюються всередині підгруп – аналогів алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів, що вказує на їх термодинамічну подібність і достовірність отриманих результатів. Проведено термодинамічні розрахунки ймовірності протікання обмінних взаємодій, які обумовлюють наявність конод в багатокомпонентних системах, що містять алюмінати і хроміти лужноземельних елементів, це дозволяє прогнозувати отримання на основі співіснуючих фаз вогнетривких в'язучих матеріалів з комплексом заданих експлуатаційних характеристик та бетонів на їх основі.

Уточнено будову трикомпонентної системи CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в області субсолідуса з урахуванням наявності трикомпонентної сполуки Ca<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>15</sub> і встановлено, що система розбивається на 9 елементарних трикутників, побудовано топологічний граф їх взаємозв'язку, проведено аналіз системи і виявлено, що оптимальним за геометро-топологічними характеристиками з точки зору отримання високоміцних, вогнетривких в'язучих матеріалів є елементарний трикутник CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Встановлено будову перспективних трикомпонентних систем SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Відзначено, що система SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> розбивається на 7 елементарних трикутників. Система BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> розбивається на 8 елементарних трикутників. Топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників обох систем являє собою низку вершин, що укладені на пряму лінію.

Проведено аналіз систем і встановлено, що в трикомпонентній оксидній системі SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оптимальним за геометро-топологічними характеристиками з точки зору отримання вогнетривких в'язучих матеріалів є елементарний трикутник SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. У трикомпонентній системі BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за допомогою термодинамічних розрахунків та експериментальних досліджень спростовано існування сполуки Ba<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. За результатами досліджень у даній системі визначено область, оптимальну з точки зору отримання цементів з комплексом заданих експлуатаційних характеристик: BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – BaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – Ba<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Обрані в алюмохромітних системах елементарні трикутники мають значну площу, а також включають фази, які мають велику ймовірність існування, що обумовлює їх

стабільність, а значить, надійність відтворюваності властивостей при проведенні експериментальних досліджень.

На підставі проведених теоретичних розрахунків встановлено подібність будови алюмохромітних систем в області субсолідуса, що вказує на адекватність проведення розрахунків та обумовлює стабільні технологічні параметри синтезу вогнетривких в'язучих матеріалів на основі їх композицій.

Внаслідок неможливості співіснування основних фаз алюмохромітних цементів з корундом, перспективним є використання як альтернативного вогнетривкого заповнювача периклазу, який відрізняється високою термічною і термодинамічною стійкістю, а також здатністю утворювати при температурах експлуатації шпінельні сполуки (алюмінатні або хромітні), які підвищують високотемпературні експлуатаційні характеристики тугоплавких неформованих матеріалів, що обумовило необхідність розгляду субсолідусної будови алюмінатних і хромітних оксидних систем лужноземельних елементів.

В повному обсязі представлено субсолідусну будову трикомпонентних алюмінатних систем  $MgO - SrO - Al_2O_3$  і  $MgO - BaO - Al_2O_3$  з урахуванням у їх складі трикомпонентних сполук. Встановлено, що субсолідусна будова системи  $MgO - SrO - Al_2O_3$  характеризується наявністю 11 елементарних трикутників, найбільший інтерес представляє трикутник  $MgO - SrAl_2O_4 - Sr_3Al_2O_6$ , у якому алюмінати стронцію співіснують з периклазом. Трикомпонентна система  $MgO - BaO - Al_2O_3$  розбивається на 11 елементарних трикутників. З точки зору отримання спеціальних вогнетривких шпінельних в'язучих матеріалів і композиційних матеріалів на їх основі представляє інтерес елементарний трикутник  $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 - MgO$  з максимальною площею існування (430,45 %), до складу якого входять гідравлічно активний алюмінат барію, а також вогнетривка магнезійна шпінель та периклаз, що дозволяє отримувати тугоплавкі неформовані матеріали на основі шпінельного цементу і периклаза як заповнювача. Відмінність у субсолідусній будові зазначених трикомпонентних систем обумовлена наявністю трикомпонентних сполук різного оксидного складу.

Відзначено перспективність дослідження субсолідусної будови трикомпонентних хромітних систем  $MgO - SrO - Cr_2O_3$  і  $MgO - BaO - Cr_2O_3$ , які є подібними. Встановлено, що одноосновні хроміти лужноземельних елементів співіснують один з одним і з периклазом у всьому досліджуваному інтервалі температур (1400 – 1700 °C), що обумовлює розбиття системи  $MgO - SrO - Cr_2O_3$  на 3 елементарних трикутника, а системи  $MgO - BaO - Cr_2O_3$  – на 4 елементарних трикутника.

Проведений термодинамічний аналіз обмінних твердофазних реакцій у трикомпонентних оксидних системах, що містять алюмінати і хроміти лужноземельних елементів обумовив перспективність тетраедрації чотирикомпонентних алюмохромітних систем, які є основою для розробки складів високоміцних вогнетривких неформованих матеріалів, стійких до дії агресивних факторів.

Уточнено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи  $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , яка розбивається на 14 елементарних тетраєдрів (рис. 1, а). Встановлено, що найбільший об'єм (185,76 %) та найменший ступінь асиметрії (2,55 відн. од.) має тетраєдр  $CaCr_2O_4 - CaAl_2O_4 - MgAl_2O_4 - MgO$ .

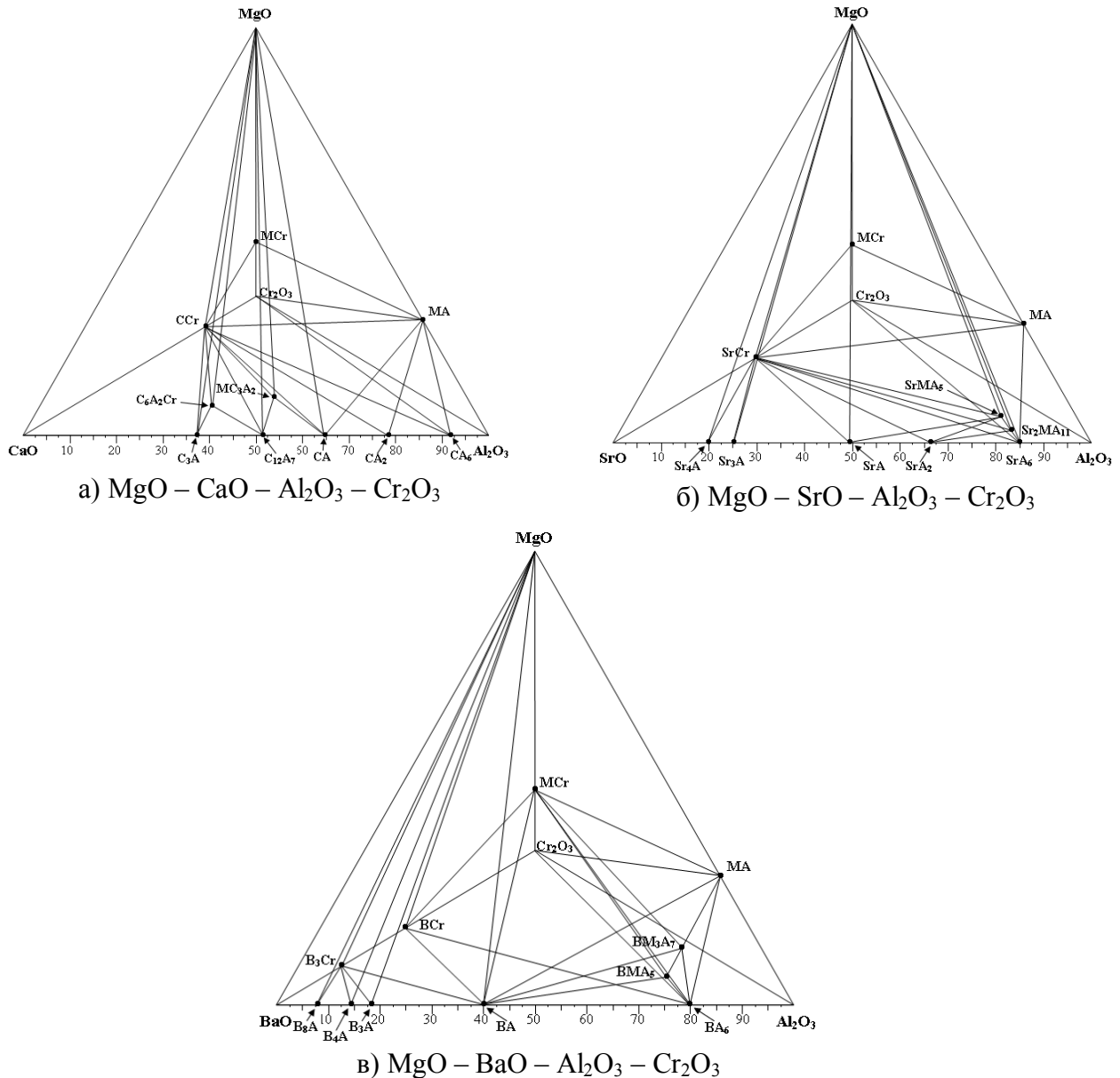


Рисунок 1 – Субсолідусна будова чотирьохкомпонентних алюмохромітних систем

Фази, які входять до складу даного тетраедра, мають найбільшу ймовірність існування в системі (0,2362; 0,072; 0,1322 и 0,2001 відн. од. відповідно), що є основою для розробки технології тугоплавких неформованих матеріалів на основі кальцієвого алюмохромітного цементу з периклазом, як заповнювачем, без спеціальних прийомів щодо забезпечення високої точності дозування вихідних компонентів. В процесі служби у складі тугоплавкого неформованого матеріалу синтезується шпінель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , що не призводить до погіршення експлуатаційних характеристик отриманого композиту.

Встановлено субсолідусну будову перспективної чотирьохкомпонентної системи  $\text{MgO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , яка розбивається на 14 елементарних тетраедрів (рис. 1, б). Для отримання тугоплавких неформованих матеріалів з комплексом заданих експлуатаційних характеристик на основі композицій тетраедра  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{SrCr}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$  зі значним об'ємом (148,05 %) доцільно передбачати спе-

ціальні прийоми по забезпеченню високої точності дозування вихідних компонентів внаслідок підвищеного ступеня асиметрії (3,62 відн. од.).

Визначено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи  $\text{MgO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , яка розбивається на 16 елементарних тетраедрів (рис. 1, в). Відзначено, що для отримання тугоплавких неформованих матеріалів підвищеної міцності доцільно використовувати композиції елементарних тетраедрів  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6 - \text{MgO} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$  і  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6 - \text{BaCr}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ , до складу яких входять гідравлічно активні  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  і  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$ . Однак незначні об'єми існування (54,15 та 99,61 % відповідно), а також підвищені ступені асиметрії (4,23 та 3,60 відн. од. відповідно) обумовлюють необхідність точного дозування вихідних компонентів як при синтезі клінкерів заданих складів, так і при розробці складів тугоплавкого неформованого матеріалу з використанням периклаза як заповнювача.

**У четвертому розділі** наведено результати експериментальних досліджень будови багатокомпонентних алюмохромітних систем.

Експериментально підтверджено існування в оптимальних областях три- та чотирикомпонентних оксидних систем конод, трикутників та тетраедрів, що забезпечують співіснування гідравлічно активних і вогнетривних фаз, які є основою отримання тугоплавких неформованих матеріалів.

Обґрунтовано принципи регулювання якісного та кількісного складу тугоплавких неформованих матеріалів.

Встановлено, що для отримання тугоплавкого неформованого матеріалу на основі кальцієвого алюмохромітного цементу з периклазом, як заповнювачем, (елементарний тетраедр  $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ ) доцільно коригувати фазовий склад цементу у бік більшого вмісту  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ , а загальний склад композиції має містити не менше 75 мас. % периклазу (рис. 2, а). Крім того, при утворенні в процесах гідратації цементу гідратів глинозему, шпінель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  синтезується в складі тугоплавкого неформованого матеріалу в процесі служби.

Відзначено, що для отримання тугоплавких неформованих матеріалів на основі стронцієвого алюмохромітного цементу і периклаза, як заповнювача, (елементарний тетраедр  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{SrCr}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ ) доцільним є збільшення вмісту  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  і мінімізація вмісту  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  у складі цементу, при цьому вміст заповнювача у складі композиції може варіюватися в широких межах, оскільки температура плавлення таких композицій понад 1700 °С (рис. 2, б).

Для створення тугоплавких неформованих матеріалів на основі барієвих алюмохромітних цементів (елементарні тетраедри  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6 - \text{MgO} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$  і  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6 - \text{BaCr}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ ) доцільно збільшувати вміст  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  у складі цементу як найбільш гідравлічно активного і вогнетривкого компонента, а бетони створювати низькоцементними для підвищення температури експлуатації (рис. 2, б, в). При цьому в разі утворення в процесі гідратації алюмохромітного цементу гідроксидів хрому в складі композиції при службі синтезується шпінель  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , яка підвищує вогнетривкість отриманої композиції.

На базі розрахунків відносної електронегативності встановлено умови прояву потрійними алюмінатами і хромітами лужноземельних елементів в'язучих властивостей.

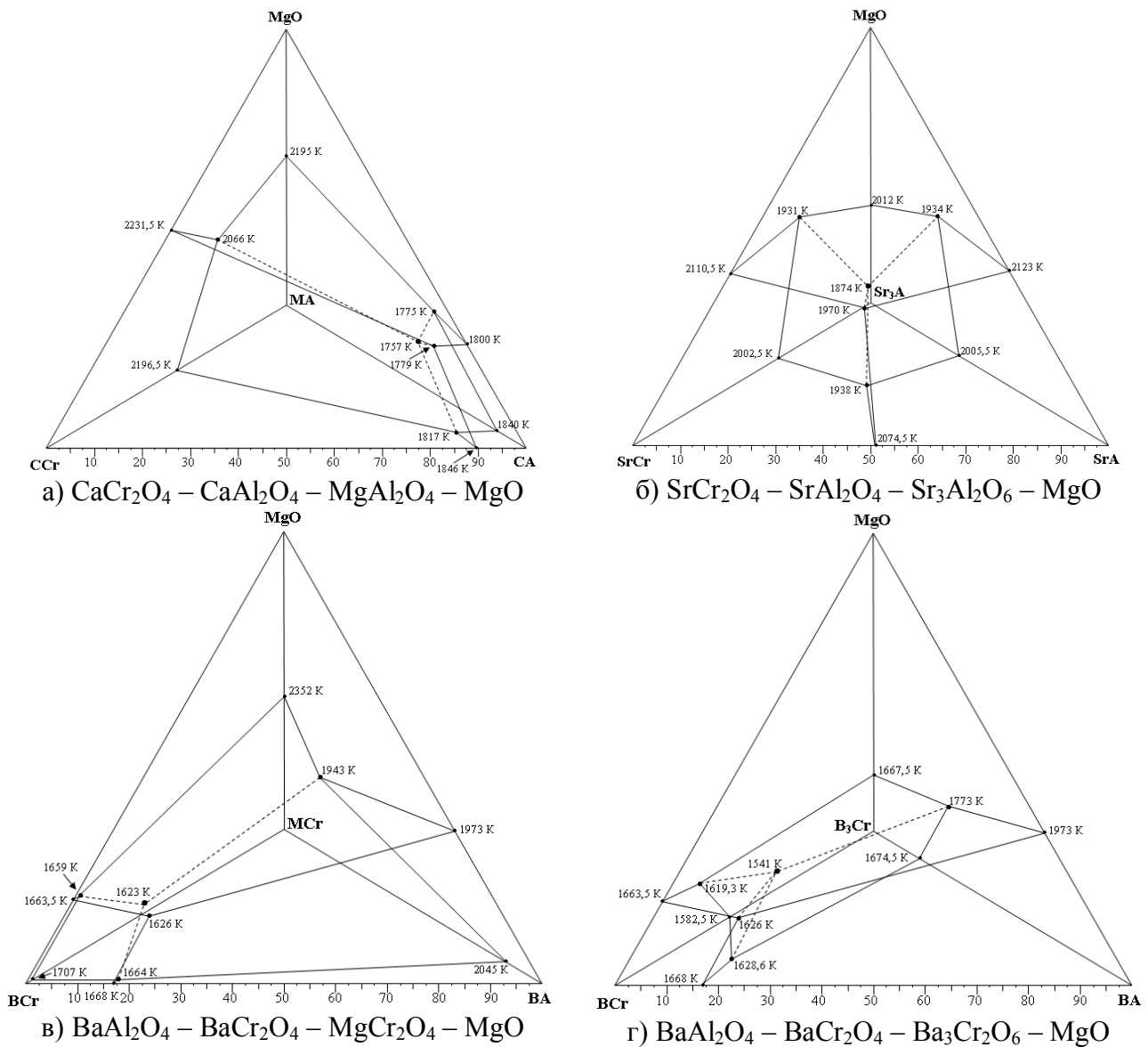


Рисунок 2 – Положення евтектик у чотирикомпонентних перерізах

Визначено, що сполуки  $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}$ ,  $\text{MgSr}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{36}$ ,  $\text{MgBaAl}_{10}\text{O}_{17}$ ,  $\text{Mg}_3\text{BaAl}_{14}\text{O}_{25}$  не утворюють цементного каменю через малу реакційну здатність по відношенню до води. Сполуки  $\text{MgCa}_3\text{Al}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$  проявляють гідралічну активність, при цьому, враховуючи підвищені значення відносної електронегативності, даний процес буде протікати тільки при автоклавній обробці.

Отримані дані узгоджуються з кристалохімічною будовою трикомпонентних сполук. Так, потрійні алюмінати лужноземельних елементів мають щільні гексагональні або ромбічні упаковки шпінельного типу, асоціація зв'язків між якими вкрай висока. Здатність розриву таких зв'язків і утворення аквакомплексів у цих сполуках є практично неможливим, оскільки в'язучі властивості, в першу чергу, пов'язані з нерегулярністю структури сполук. Вбудовування в структуру алюмінатів ізовалентних іонів хрому призводить до часткової деформації кристалічних ґраток і зменшує міцність зв'язків між аніонними групами, що забезпечує наявність в'язучих властивостей у алюмохромітів лужноземельних елементів.

У п'ятому розділі наведені результати оптимізації складів алюмохромітних цементів на основі запропонованих теоретичних принципів.

На підставі даних регресійного аналізу та результатів фізико-механічних випробувань встановлено, що для отримання алюмохромітних цементів підвищеної міцності та вогнетривкості найбільший інтерес представляють:

– у перерізі  $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$  – склади, що містять  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  в кількості 10 – 50 мас. %,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  – до 40 мас. %,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  – 30 – 70 мас. %;

– у перерізі  $\text{SrCr}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  – склади, що містять  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  в кількості до 70 мас. %,  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  – до 20 мас. %,  $\text{SrCr}_2\text{O}_4$  – 40 – 70 мас. %;

– у перерізі  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{BaCr}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$  – склади, що містять  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  в кількості 40 – 80 мас. % та  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$  в кількості 20 – 60 мас. %.

Результати фізико-механічних випробувань оптимізованих складів алюмохромітних цементів наведені у табл. 1.

Таблиця 1 – Фізико-механічні та технічні властивості розроблених алюмохромітних цементів оптимального складу

Показники	Вид алюмохромітних цементів		
	кальцієвий	стронцієвий	барієвий
Хімічний склад, мас. %			
CaO	31,22	–	–
SrO	–	48,95	–
BaO	–	–	63,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,26	27,27	32,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,52	23,78	4,98
Водоцементне відношення	0,27	0,29	0,23
Терміни тужавіння, год-хв			
– початок	1-45	1-00	0-25
– кінець	3-15	2-20	0-55
Границя міцності при стиску, МПа, у віці тверднення			
– 1 доба	27	31	39
– 3 доби	41	44	51
– 7 діб	49	52	56
– 28 діб	59	56	79
Границя міцності при вигині у віці 28 діб тверднення, МПа	6,4	6,3	6,5
Вогнетривкість, °С	1900	1750	1800

За результатами випуску і стандартних випробувань експериментальних партій алюмохромітних цементів їх рекомендовано для виготовлення вогнетривких бетонів, торкрет-мас, а також мертелів для застосування у високотемпературних агрегатах різних галузей промисловості.

Порівняння експлуатаційних характеристик розроблених цементів з традиційними високоглиноземними (табл. 2) вказує на їх конкурентоспроможність при використанні у футеровках високотемпературних теплових агрегатів, а також при виконанні ремонтно-відновлювальних робіт методом торкретування.

У шостому розділі наведено результати досліджень процесів фазоутворення розроблених алюмохромітних цементів.

Встановлено, що у сировинних сумішах, які включають  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , взятих у заданому стехіометричному співвідношенні, взаємодії оксиду лужноземельного елемента з оксидами алюмінію і хрому з помітною швидкістю

починають протікати вже при 900 °С та повністю закінчуються при температурах 1300 – 1500 °С формуванням заданого фазового складу.

Таблиця 2 – Порівняльна характеристика вогнетривких цементів

Вид цементу	СВ	Терміни тужавіння, год.-хв.		Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб			Вогнетривкість, °С
		початок	кінець	3	7	28	
ВГЦ-II (Україна)	С	2-00	5-00	35	40	34	1670
Ciment Fondu Lafarge (Франція)	С	4-00	5-30	45	50	43	1300
Alcoa SA-14M (США)	П	4-40	5-50	35	50	40	1550
Gorkal-70 (Польща)	С	1-10	2-10	40	50	40	1580
Refcon (Германія)	П	3-00	5-30	35	40	38	1540
САCr-цемент	С	1-45	3-15	41	49	59	1900
SrACr-цемент	С	1-00	2-20	44	52	56	1750
ВACr-цемент	С	0-25	0-55	51	56	79	1800

Примітки: СВ – спосіб виробництва клінкеру (С – спікання, П – плавлення)

Відзначено, що для всіх значень температур швидкість взаємодії ( $I$ ) оксидів лужноземельних елементів з оксидами алюмінію і хрому задовільно описується рівнянням Гінстлінга-Броунштейна. Графічна залежність  $I = f(t)$  є близькою до лінійної, що свідчить про переважно дифузійний характер взаємодії оксидів. У початковий період протікання процесу швидкість лімітується хімічною взаємодією компонентів сировинної суміші на межі розділу фаз і тільки після утворення безперервного шару продуктів твердофазних реакцій швидкість процесу визначається дифузією компонентів у реакційну зону.

Для кальцієвого, стронцієвого та барієвого клінкерів алюмохромітних цементів константи швидкості реакцій фазоутворення мають вигляд:

$$K_{Ca} = 25,1 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{62,21}{RT}} ;$$

$$K_{Sr} = 12,6 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{55,03}{RT}} ;$$

$$K_{Ba} = 5,37 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{53,37}{RT}} .$$

Встановлено, що значення енергії активації зменшується зі збільшенням радіусу лужноземельного катіону. Відзначена залежність відповідає хімічній природі оксидів лужноземельних елементів, які утворюються при розкладанні карбонатної складової вихідної сировинної суміші.

Експериментально визначено, що як первинна фаза в сировинних сумішах, що містять вуглекислий кальцій, оксиди алюмінію і хрому, утворюється хроміт кальцію, кінцевими продуктами є сполуки  $CaAl_2O_4$  і  $CaCr_2O_4$ ; у сировинних сумішах, що

містять вуглекислий стронцій, оксиди алюмінію і хрому, утворюється хроміт стронцію, кінцевими продуктами є сполуки  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SrCr}_2\text{O}_4$ ; у сировинних сумішах, що містять вуглекислий барій, оксиди алюмінію і хрому, утворюється алюмінат барію, кінцевими продуктами є сполуки  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  і  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$ . Таким чином, монокроміти починають утворюватись при менш низьких температурах, ніж моноалюмінати, що підтверджується термодинамічними розрахунками та розрахунками енергії кристалічної ґратки. Це пояснюється більш високою активністю хрому внаслідок слабшого зв'язку зовнішніх електронів з ядром у порівнянні з алюмінієм. При наявності триосновних сполук алюмінати утворюються при менш низьких температурах, ніж хроміти. При цьому, утворення триосновних сполук протікає при більш високих температурах, ніж утворення моносполук. Отримані дані не суперечать положенням хімії в'язучих речовин, сформульованих Журавльовим В.Ф. і узгоджуються з кристалохімічною будовою сполук, що входять до складу клінкерів.

За результатами досліджень клінкерів алюмохромітних цементів встановлено, що розрахунковий фазовий склад клінкерів відповідає експериментально отриманим складам.

Якісний рентгенофазовий аналіз показав наявність в зразках всіх клінкерів алюмінатів лужноземельних елементів, основні дифракційні максимуми яких дещо зміщено відносно фону зразка, що вказує на наявність твердих розчинів на основі таких сполук (рис. 3).

Наявність триплетних смуг поглинання для кальцієвого ( $414,8 - 513,25 - 642,41 \text{ см}^{-1}$ ) та барієвого алюмохромітних клінкерів ( $431,33 - 536,35 - 633,65 \text{ см}^{-1}$ ) за результатами інфрачервоної фур'є-спектроскопії свідчить про присутність обмежених твердих розчинів та сильну деформацію алюмінатних і хромітних тетраедрів до їх трансформації в октаедри, що пояснює підвищені значення міцності. Для стронцієвого алюмохромітного клінкеру спостерігається деформація ґратки гідравлічно активної алюмінатної складової ( $415,63; 896,13 \text{ см}^{-1}$ ).

Мікроскопічними дослідженнями встановлено, що всі клінкери мають нещільну зернисту структуру з рівномірним розподілом фаз в матеріалі (рис. 4). Наявність в клінкері обмежених твердих розчинів дефектної структури обумовлює підвищену механічну міцність за рахунок зростання вільної енергії кристалічної ґратки.

**У сьомому розділі** наведені результати дослідження процесів та обґрунтування механізмів гідратації алюмохромітних цементів.

Встановлено, що фазовий склад алюмохромітних цементів представлений композиціями, які містять гідравлічно активний алюмінат лужноземельного елемента і гідравлічно інертний хроміт лужноземельного елемента. У процесі випалу вихідних сировинних сумішей за рахунок твердофазних реакцій відбувається виникнення змішаних кристалів алюмінату і хроміту лужноземельного елемента, а також обмежені тверді розчини заміщення внаслідок структурної подібності синтезованих фаз. В результаті виникають кристали з хімічними та структурними дефектами, внаслідок чого гідравлічна активність системи в цілому збільшується у порівнянні з гідравлічною активністю алюмінатної фази.

Із залученням комплексу фізико-хімічних методів аналізу (рентгенофазового, диференційно-термічного, спектроскопічного і петрографічного) проведені дослідження продуктів гідратації алюмохромітних цементів.

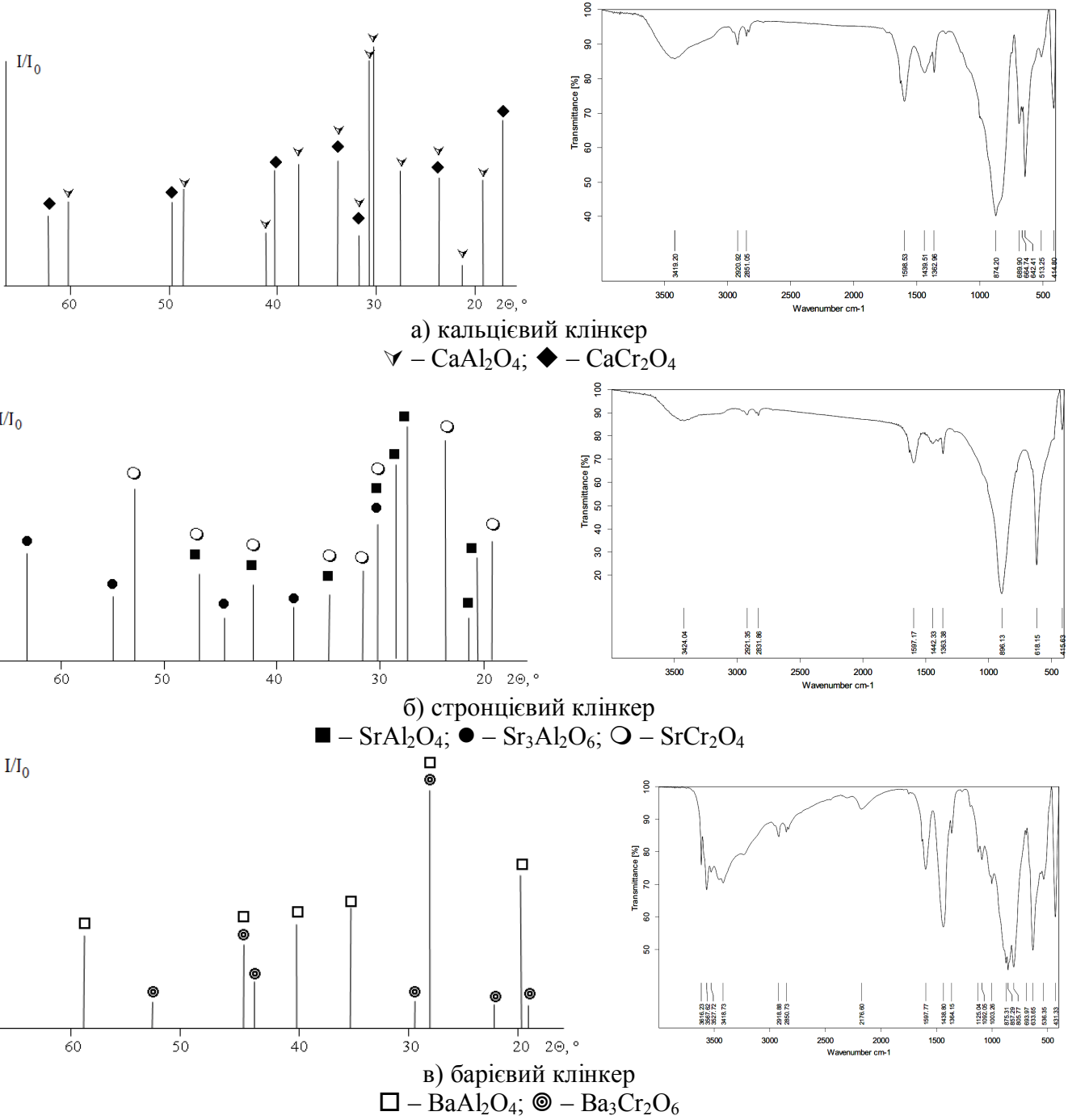


Рисунок 3 – Штрих-рентгенограми та ІЧ-спектри клінкерів алюмохромітних цементів

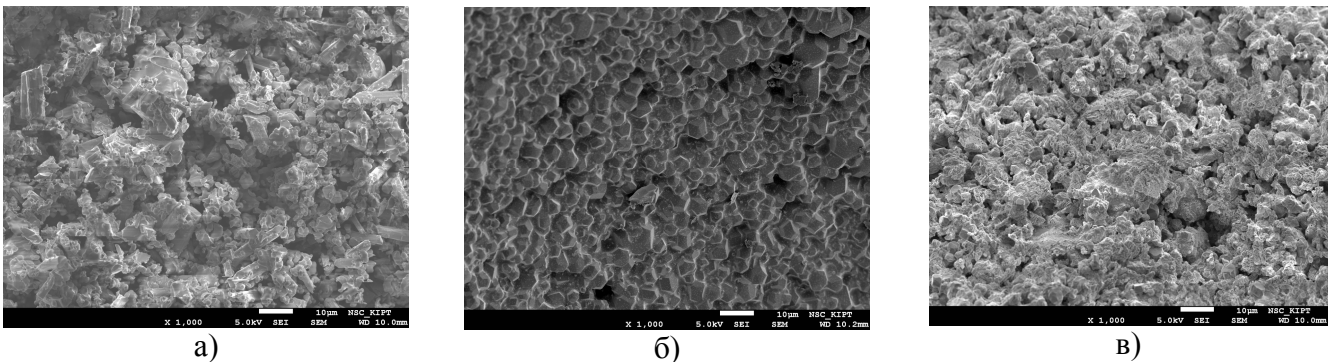


Рисунок 4 – Структура клінкерів алюмохромітних цементів: а) кальцієвого, б) стронцієвого, в) барієвого.

Виготовлено зразки, які піддавалися твердненню в гідравлічних (кальцієвий алюмохромітний цемент), повітряно-вологих (стронцієвий алюмохромітний цемент) та повітряних (барієвий алюмохромітний цемент) умовах протягом 28 діб.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 5) для гідратованого кальцієвого алюмохромітного цементу (рис. 5, а) присутні піки, характерні для гідроалюмінату кальцію  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а також вторинних карбонатів кальцію, що утворюються при насиченні гелю  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  вуглекислою повітря, складу  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CaCO}_3 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ . Спостерігаються піки, що відповідають  $\text{AF}_m$ -фазі складу  $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$  яка є шаруватою, а наявність в ній карбонатних груп сприяє утворенню сильних водневих зв'язків з молекулами води, що забезпечує міцне зчеплення прошарку. Зазначено, що при гідратації кальцієвого алюмохромітного цементу не відбувається утворення кубічного  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , тому спадання міцності, на відміну від глиноземистих цементів, не відбувається. Слід зазначити про зниження інтенсивностей піків, характерних для  $\text{SrCr}_2\text{O}_4$ , що вказує на деяке вилуговування, найімовірніше  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , з його поверхні і участь його в процесі тверднення як основи для формування гідратних новоутворень. Зі збільшенням часу гідратації збільшуються піки, характерні для  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а карбонатні сполуки перекристалізуються в більш високогідратні.

Для гідратованого стронцієвого алюмохромітного цементу (рис. 5, б) характерною є менша кількість піків закристалізованих фаз, з яких найбільш чітко виражені відносяться до гідроалюмінату стронцію  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , гідроксиду хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , а також вторинного  $\text{SrCO}_3$ . Піки, які відповідають негідратованому  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , є чітко вираженими. Зазначено, що на відміну від кальцієвого алюмохромітного цементу, гідроксид алюмінію в кристалічному стані не утворюється, на ДТА спостерігаються ефекти, які вказують на його присутність у гелеподібному стані. Це вказує як на можливість тривалого набору міцності внаслідок подальшої гідратації алюмінату стронцію, так і кристалізації  $\text{Al}(\text{OH})_3$  з гелеподібної фази зі створенням міцного каркаса цементного каменю. Як і для кальцієвого алюмохромітного цементу спостерігається зниження піків, характерних для  $\text{SrCr}_2\text{O}_4$ , однак у цьому випадку крім гідроксиду стронцію з поверхні інтенсивно вилуговується  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , який згодом гідратується.

На рентгенограмах гідратованого барієвого алюмохромітного цементу (рис. 5, в) найбільш характерні піки відповідають  $\text{Ba}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та вторинному  $\text{BaCO}_3$ . Для цього цементного каменю характерна наявність найбільш значних піків негідратованих  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  і  $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$ . Недостатня гідратація вихідних фаз обумовлена, в першу чергу, умовами тверднення (повітряними) на відміну від кальцієвого, що має найменші піки негідратованих фаз (водне твердіння), і стронцієвого (повітряно-вологе твердіння) цементів. На відміну від кальцієвого і стронцієвого алюмохромітних цементів до складу барієвого цементу входить трибарієвий хроміт, який має в'язучі властивості. Внаслідок цього продуктом його гідратації є не гідратований вилужений оксид хрому, а гідроксид хрому складу  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Таким чином, гідравлічно інертні хроміти лужноземельних елементів беруть активну участь у процесах гідратації і формуванні структури цементного каменю як основа для росту гідратних новоутворень.

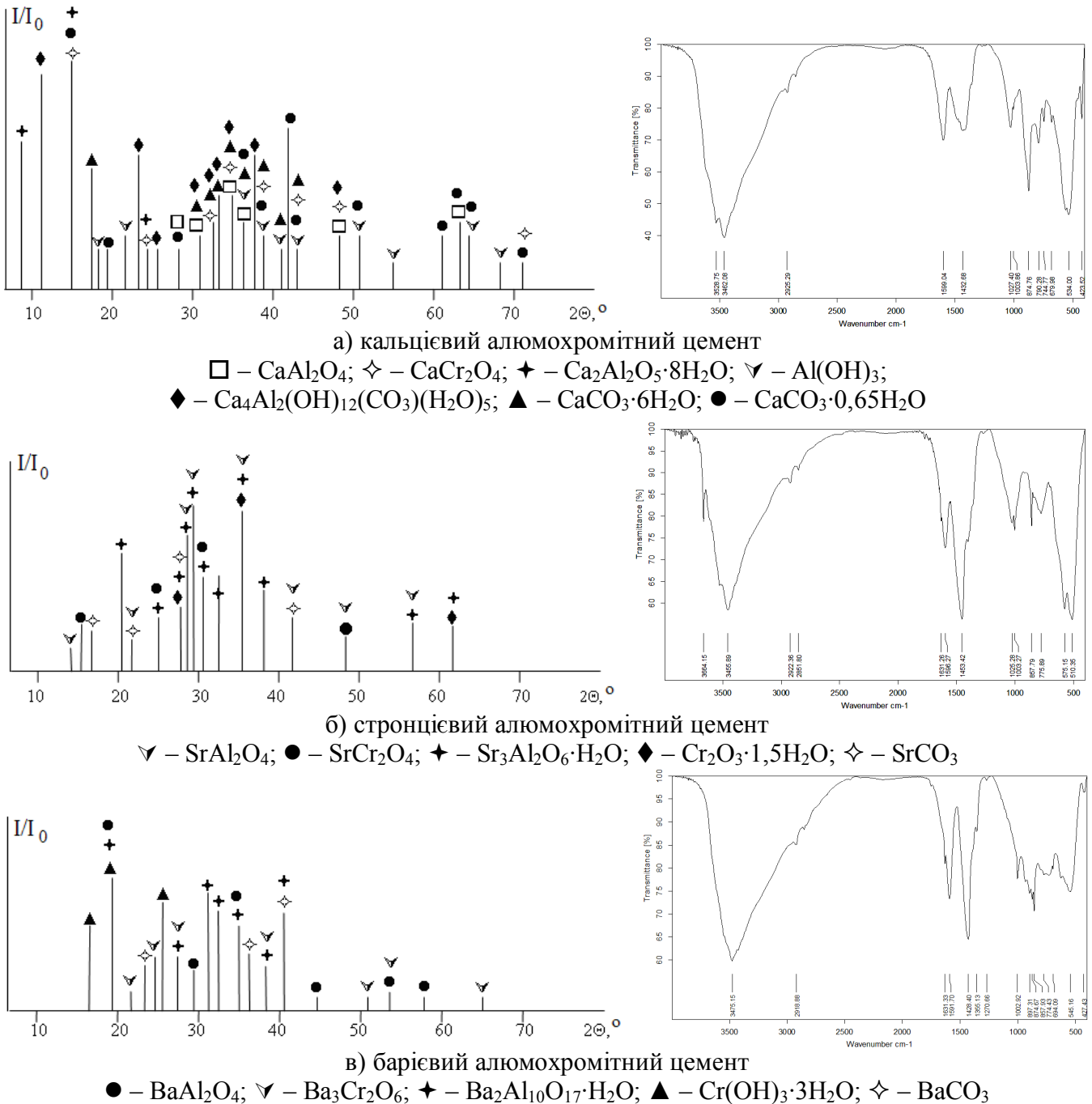


Рисунок 5 – Штрих-рентгенограми та ІЧ-спектри гідратованих алюмохромітних цементів у віці 28 діб тверднення

Дані рентгенофазового аналізу підтверджені диференційно-термічними та ІЧ-дослідженнями (рис. 5).

Для всіх зразків спостерігається широкий діапазон ( $3400 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) валентних коливань груп  $\text{OH}^-$ , причому для кальцієвого і стронцієвого алюмохромітних цементів, які тверднули у воді і вологих умовах, діапазон характеризується наявністю дуплету, який відповідає підвищеному вмісту гідратних новоутворень. Смуги поглинання в діапазоні  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  відповідають валентним коливанням груп  $\text{OH}^-$  в  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Деформаційним коливанням  $\text{H} - \text{O} - \text{H}$  відповідають смуги поглинання в діапазоні  $1590 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ , глибина яких збільшується від кальцію до барію і характеризує підвищений вміст кристалізаційної води у складі гідратних новоутворень. Валентним коливанням карбонатних комплексів, що утворюються внаслідок

док адсорбції вуглекислоти і входять до складу карбонату лужноземельного елемента, відповідають смуги поглинання  $1420 - 1460$  і  $875 \text{ см}^{-1}$ . Зі збільшенням активності гідроксиду лужноземельного елемента (від кальцію до барію) глибина смуг збільшується. Валентним і деформаційним коливанням зв'язків Al – O в алюмокисневому тетраедрі  $[\text{AlO}_4]^{4-}$  відповідають смуги поглинання  $1000 - 1300$  і  $670 - 700 \text{ см}^{-1}$ . Коливання зв'язку Al – O в  $\text{Al}(\text{OH})_3$  характеризуються смугами поглинання в діапазоні  $740 - 790 \text{ см}^{-1}$ . У низькочастотній області менш  $600 \text{ см}^{-1}$  присутні смуги поглинання змішаних коливань зв'язків Al – O і  $\text{Me}^{2+} - \text{O}$ , характерних для Al – O –  $\text{Me}^{2+}$  в негидратованих алюмінатах лужноземельного елемента. Слід зазначити, що кількість негидратованих фаз також змінюється від виду лужноземельного елемента: кальцієві і стронцієві сполуки присутні в незначній кількості, що відповідає практично повному завершенню протікання процесів гідратації; кількість барієвих сполук є значним, що припускає подальший тривалий набір міцності. У цей же діапазон входить смуга  $530 - 550 \text{ см}^{-1}$ , що характеризує коливання ґратки Cr – O в хромітах лужноземельних елементів, яка зменшується від кальцію до барію, що свідчить про топомічне вилуговування оксиду хрому і його взаємодію з диполями води.

Виконаний петрографічний аналіз гідратованих алюмохромітних цементів показав, що всі вони відрізняються щільною дрібнокристалічною структурою без значних пор (рис. 6). Більш світлі зерна відповідають гідроалюмінатам лужноземельних елементів, причому найбільш чітко такі кристали простежуються для барієвого алюмохромітного цементу і найменш чітко – для кальцієвого, що свідчить про утворення твердих розчинів в процесі синтезу клінкеру. Хромітна частина має найбільш насичений темний колір у барієвого алюмохромітного цементу, для якого за результатами рентгенофазового аналізу фіксуються найбільш значні піки гідроксиду хрому.

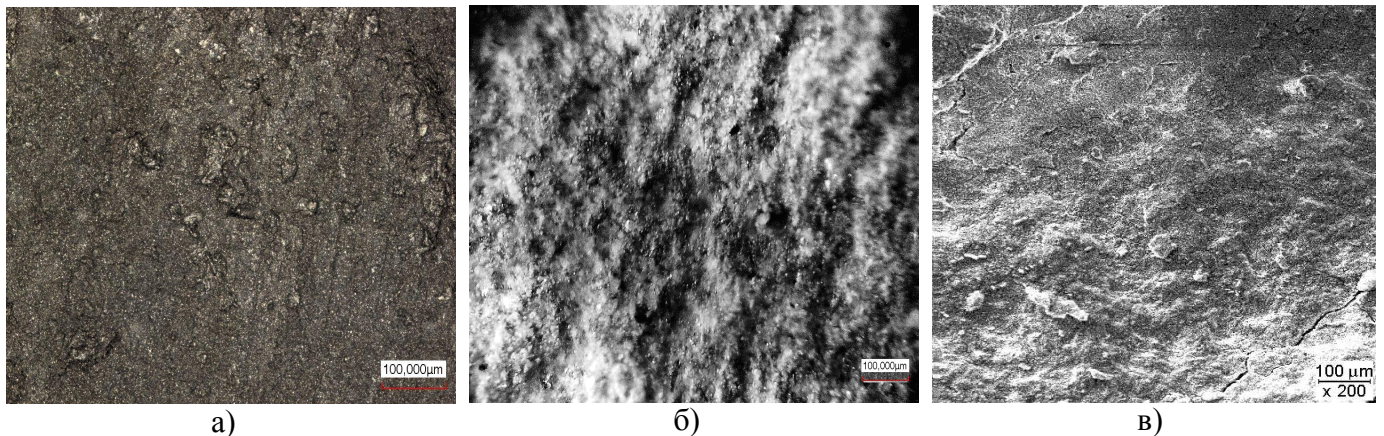


Рисунок 6 – Мікрофотографії гідратованих алюмохромітних цементів у віці 28 діб твердіння: а) кальцієвого, б) стронцієвого, в) барієвого.

Для перевірки адекватності отриманих експериментальних результатів та встановлення ймовірності прояву бінарними алюмінатами і хромітами лужноземельних елементів в'язучих властивостей проведено розрахунок їх відносної електро-негативності та відзначено, що її значення зменшуються зі збільшенням іонного радіусу катіона, це відповідає більш високій гідравлічній активності сполуки. При цьому підвищення основності сполуки також підвищує її гідравлічну активність, що

підтверджують отримані експериментальні дані. Отримані дані не суперечать положенням хімії в'язучих речовин, сформульованих Журавльовим В.Ф.

Таким чином, міцна структура алюмохромітного цементного каменю формується за рахунок комплексу складних фізико-хімічних процесів тверднення. На першій стадії тверднення в розчин переходять іони лужноземельного елементу і його алюмінат. На поверхні інертного хроміту в активних центрах кристалізації (дефектах кристалічної решітки) вони адсорбуються, притягуючи молекули води. При цьому під впливом іонних сил утворюється напіввпорядкований шар іонів, концентрація яких вище, ніж в розчині. До першого шару приєднується другий, менш упорядкований, і третій, що полегшує утворення зародків кристалів на поверхні. Надалі дипольні молекули води насичують на поверхні кристалів поля катіонних і аніонних ділянок, причому молекули води, координуючі катіон, зв'язуються одночасно через водневий зв'язок з аніоном. Створюються міцні міжповерхневі контакти. Водневий зв'язок тим сильніше, чим більше дипольний момент молекули води, що виникає за рахунок сильного катіону. Багатозарядні катіони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  мають інтенсивні поля, внаслідок чого контакти будуть сильніше та в'язучі системи на основі таких сполук особливо активні. Оскільки індукування моменту в полярній молекулі проявляється посиленням зв'язку в комплексі, то утворення в системі гідратів з більш сильним хімічним зв'язком призводить до більш міцної структури цементного каменю.

У результаті гідратації алюмохромітних цементів утворюються високоосновні гідроалюмінати лужноземельного елементу, а також гідроксиди лужноземельного елементу і алюмінію. У той же час на поверхні зерен інертного хроміту лужноземельного елементу відбувається деяке вилуговування з переходом в розчин додаткових іонів лужноземельного елементу з утворенням гелеподібного гідроксиду. На поверхні хроміту залишковий вільний  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  топохімічно взаємодіє з водою, утворюючи гідроксид хрому в колоїдній формі. З часом гелеподібні гідроалюмінати переходять у кристалічний стан з пониженням основності і перебудовою кристалічної ґратки в більш щільну упаковку. Аморфні гідроксиди алюмінію і хрому піддаються кристалічному старінню і утворюють навколо зерен гідроалюмінатів лужноземельних елементів ущільнюючий кристалізаційний каркас.

Таким чином, гідравлічно активна алюмінатна фаза спеціальних алюмохромітних цементів пов'язана з зернами хроміту, який не прореагував із водою, що обумовлює міцність затверділого цементного каменю.

**Восьмий розділ** присвячений розробці технології та апробації тугоплавких неформованих хромвмісних матеріалів.

Для випуску дослідно-промислової партії алюмохромітних цементів на ТОВ НВП «ДОМІНАНТА» (м. Костянтинівка, Донецька обл.) розроблені технічні умови і технологічний регламент. Технічна документація розповсюджується на дослідно-промислову партію алюмохромітних цементів на основі алюмохромітних клінкерів, виготовлених спіканням сумішей відповідного фазового складу, що забезпечує переважання в клінкері алюмінатів і хромітів кальцію, стронцію або барію, призначених для виготовлення вогнетривких бетонів, торкрет-мас, а також мертелів для застосування їх у високотемпературних агрегатах різних галузей промисловості.

Сировиною для одержання цементів є кальційвмісні відходи водопідготовки та відходи носія хромового каталізатору ДІАП-14С ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот», вуглекислий стронцій технічний, барійвмісні відходи виробництва амінокапронової кислоти ДП «Завод хімічних реактивів» НТК «Інститут монокристалів», хромітовий концентрат Саранівського родовища (Пермський край, Росія). Сировинна суміш для отримання алюмохромітного клінкеру складається з сухих компонентів у співвідношенні, яке відповідає необхідному фазовому складу, шляхом вагового дозування безпосередньо в сировинний млин мокрого помелу. Для створення відновної атмосфери в печі і попередження переходу  $\text{Cr}^{+3}$  в  $\text{Cr}^{+6}$  до складу сировинної суміші додають вугілля до 7 мас. % понад 100 %. Помел ведеться до отримання шламу з вологістю 40 мас. % до повного проходження крізь сито № 008. Готовий шлам сушиться та гранулюється. Сировинне борошно обпалюється в обертовій печі до необхідної спеченості клінкеру при температурі матеріалу в зоні випалу 1400 – 1550 °С (залежно від необхідного фазового складу клінкеру) і швидкості обертання печі, що забезпечує проходження матеріалу через зону спікання не менше, ніж за 1 год. Після випалу клінкер різко охолоджується до температури не більше 50 °С та розмелюється до тонкості, що відповідає залишку на ситі № 008 не більше 5 мас. %.

У ЦЗЛ на метрологічно повіреному обладнанні проведені фізико-механічні випробування алюмохромітних цементів дослідно-промислової партії по ДСТУ EN 196-(1, 3, 6):2007 (залежно від фазового складу алюмохромітного цементу): нормальна густина цементного тіста – 23 – 29 %; терміни тужавіння: початок – від 40 хв. до 2 год.; кінець – від 55 хв. до 4 год. 15 хв.; межа міцності при стиску у віці 1 доби тверднення – 30 – 40 МПа, у віці 3 діб тверднення – 41 – 51 МПа, у віці 7 діб тверднення – 48 – 56 МПа, у віці 28 діб тверднення – 57 – 75 МПа; межа міцності при вигині у віці 1 доби тверднення – 5,8 – 6,4 МПа, у віці 3 діб тверднення – 5,9 – 6,5 МПа, у віці 7 діб тверднення – 6,0 – 6,7 МПа, у віці 28 діб тверднення – 6,2 – 6,8 МПа.

За результатами проведених випробувань встановлено відповідність фізико-механічних характеристик вимогам, які висуваються до глиноземних та високоглиноземних цементів (ГОСТ 969-91). Випущені цементи за своїми показниками є перспективними при отриманні високоміцних неформованих вогнетривких бетонів.

Основними напрямками при розробці технологічних рішень отримання тугоплавких неформованих матеріалів є підбір оптимального кількісного складу заповнювача, який забезпечує формування при нагріванні до температури експлуатації необхідних фізико-механічних і технічних характеристик робочого шару футеровки.

Для отримання бетону високої міцності, щільності і однорідності проведено підбір оптимального гранулометричного складу заповнювача (периклазу). Оптимізацію проводили за допомогою симплекс-гратчастого методу планування експерименту. За результатами отриманих експериментальних даних розраховані коефіцієнти поліномів, що виражають залежність міцності ( $Y_{\sigma}$ ) і пористості ( $Y_{\Pi}$ ) від кількісного гранулометричного співвідношення фракцій заповнювача:

– для кальцієвого алюмохромітного цементу

$$Y_{\sigma} = 43,9 \cdot x_1 + 45,0 \cdot x_2 + 51,3 \cdot x_3 + 21,4 \cdot x_{12} + 10,4 \cdot x_{13} - 3,8 \cdot x_{23} + 69,0 \cdot x_{123}, \quad (1)$$

$$Y_{II} = 15,7 \cdot x_1 + 14,2 \cdot x_2 + 9,9 \cdot x_3 + 3,8 \cdot x_{12} + 8,0 \cdot x_{13} - 7,0 \cdot x_{23} - 51,3 \cdot x_{123}; \quad (2)$$

– для стронцієвого алюмохромітного цементу

$$Y_{\sigma} = 44,4 \cdot x_1 + 47,2 \cdot x_2 + 48,8 \cdot x_3 - 1,2 \cdot x_{12} - 2,8 \cdot x_{13} + 7,6 \cdot x_{23} + 78,3 \cdot x_{123}, \quad (3)$$

$$Y_{II} = 15,3 \cdot x_1 + 14,0 \cdot x_2 + 12,2 \cdot x_3 - 5,4 \cdot x_{12} - 7,6 \cdot x_{13} - 8,6 \cdot x_{23} - 2,7 \cdot x_{123}; \quad (4)$$

– для барієвого алюмохромітного цементу

$$Y_{\sigma} = 51,2 \cdot x_1 + 53,5 \cdot x_2 + 56,1 \cdot x_3 + 8,2 \cdot x_{12} + 12,2 \cdot x_{13} + 10,0 \cdot x_{23} + 19,5 \cdot x_{123}, \quad (5)$$

$$Y_{II} = 15,7 \cdot x_1 + 14,4 \cdot x_2 + 12,4 \cdot x_3 - 4,6 \cdot x_{12} - 9,0 \cdot x_{13} - 10,0 \cdot x_{23} - 20,1 \cdot x_{123}, \quad (6)$$

де  $x_1, x_2, x_3$  – фракції заповнювача з розміром зерен (2,5 – 1,25) мм, (1,25 – 0,63) мм та < 0,63 мм, відповідно.

Адекватність залежностей (1) – (6) перевірялась за допомогою критерію Ст'юдента ( $\gamma = 0,95$ ) і постановкою додаткових контрольних експериментів. Побудовані симплекс – діаграми «фракційний склад – міцність» та «фракційний склад – пористість» і проекції ліній рівного рівня для вогнетривких бетонів на основі алюмохромітних цементів. Встановлено, що для отримання бетону високої міцності, щільності і однорідності доцільно використовувати трифракційну суміш заповнювача з наступним кількісним співвідношенням розмірів зерен: фракція (2,5 – 1,25) мм – до 40 мас. %, фракція (1,25 – 0,63) мм – 20 – 50 мас. %, фракція < 0,63 мм – 20 – 70 мас. %. При такому співвідношенні суміжних фракцій заповнювача досягаються значення міцності – до 50 МПа і пористості – до 12 %.

Основні фізико-механічні та технічні характеристики розроблених бетонів на основі алюмохромітних цементів наведені у табл. 3.

Таблиця 3 – Основні фізико-механічні та технічні властивості розроблених тугоплавких неформованих матеріалів на основі алюмохромітних цементів

Показники	Бетон на основі заповнювача периклазу та алюмохромітного цементу		
	кальцієвого	стронцієвого	барієвого
Границя міцності при стиску у віці 28 діб тверднення, МПа	52	49	56
Пористість відкрита, %	11,6	11,2	10,9
Вогнетривкість, °С	2000	1900	1800
Термостійкість 1300 °С – вода, теплозмін	> 25		
Температура початку деформації під навантаженням 0,2 МПа, °С	1560	1540	1510
Термічний коефіцієнт лінійного розширення, К <sup>-1</sup>	(8,4 ÷ 11,6) · 10 <sup>-6</sup>		
Ступінь розміцнення в інтервалі температур 20 – 1000 °С, %	17,6	14,3	11,4
Шлако- та металостійкість (за глибиною проникнення), мм – основний доменний шлак – розплав металу	1,8 – 2 –		

Загальна технологічна схема виробництва тугоплавких неформованих матеріалів на основі алюмохромітних цементів представлена на рис. 7.

За схемою передбачено виробництво сухих вогнетривких бетонних сумішей, бетонних мас для створення монолітних футеровок, бетонних виробів для створення футеровки блоками.

Тугоплавкі неформовані матеріали, розроблені з використанням алюмохромітних цементів, апробовано в промислових і напівпромислових умовах.

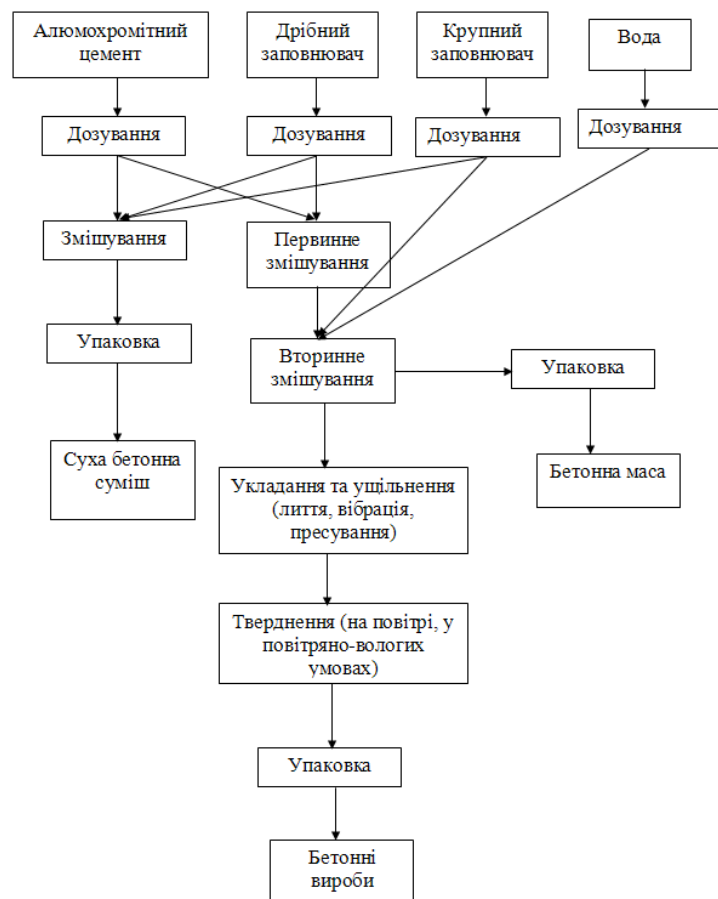


Рисунок 7 – Загальна технологічна схема виробництва тугоплавких неформованих матеріалів на основі алюмохромітних цементів

У високотемпературній повітряній печі Інституту високих технологій Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна з квітня 2014 року експлуатується бетонний конструктивний футеровочний елемент захисту від впливу температури 1600 °С. Експериментальний конструктивний елемент продовжує експлуатуватись по теперішній час, забезпечуючи необхідний рівень захисту при жорстких технологічних умовах роботи печі, зберігаючи необхідні механічні властивості. Візуальний контроль стану конструктивного елемента показав, що в даний час на його поверхні відсутні видимі дефекти (тріщини, каверни, відколи), а також не спостерігається зміна геометричних параметрів. Очікуваний соціальний та економічний ефекти від впровадження нового матеріалу будуть розраховані після закінчення експлуатаційної перевірки.

На ТОВ НВП «ДОМІНАНТА» (м. Костянтинівка, Донецька обл.) в

футерівці обертової печі випалу клінкеру використано бетонні вогнетривкі блоки, виготовлені з розроблених матеріалів. Термін служби бетонних блоків склав 360 робочих днів (для цегляної кладки – в середньому 200 робочих днів). Встановлено, що термін служби розроблених і виготовлених бетонних блоків в 1,8 рази перевищує термін служби аналогічної периклазохромітової цегляної кладки. Економічний ефект від впровадження бетонних блоків в обертовій печі склав 50 тис. грн. на рік за рахунок зменшення матеріальних витрат, обумовлених збільшенням терміну служби футеровки.

На ТОВ НВП «Зоря» (м. Рубіжне, Луганська обл.) перевірена експлуатаційна надійність футеровки двох термопечей утилізації відходів виробництва сирого бензолу. Не виявлено порушень цілісності конструктивних бетонних елементів футеровки печей. Бетонні конструктивні елементи продовжують експлуатуватися при тем-

пературі 1650 °С. Економічний ефект від впровадження бетонів на основі алюмохромітних цементів склав 24 тис. грн. на 1 т бетону за рахунок зменшення ресурсів на технічне обслуговування та збільшення міжремонтних сесій.

На базі НВП «ТЕПЛОРЕМСТРОЙ» (м. Харків) проведені дослідно - промислові випробування вогнетривких деталей (стінових блоків) високотемпературних печей. Виконаний огляд показав відсутність видимих руйнувань: тріщин, відколів, лущення на поверхні блоків. Не спостерігається зміни геометричних параметрів внутрішнього об'єму печі, що свідчить про відсутність об'ємних змін в бетоні. При проведенні планово-профілактичного ремонту печі було встановлено, що термін служби бетонних блочних стін у високотемпературній періодичній печі перевищив термін служби таких же блоків на основі глиноземистого цементу Gorkal-70 та електроплавленого корунду.

Таким чином, розроблені тугоплавкі неформовані матеріали із бетонів на основі алюмохромітних цементів і периклазу рекомендовані для подальшого використання в теплових агрегатах і установках металургійної, енергетичної і вогнетривкої галузей промисловості України.

Теоретичні і практичні результати, отримані при виконанні досліджень, впроваджені в практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при підготовці студентів за спеціальністю 05130104 – «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

У додатках наведено технологічну документацію, акти випуску дослідно-експериментальних та дослідно-промислових партій алюмохромітних цементів та штучних заповнювачів, акти випробувань та впровадження отриманих матеріалів у промисловість та навчальний процес.

## ВИСНОВКИ

За результатами виконання дисертаційної роботи вирішена науково-практична проблема створення теоретичних основ технології тугоплавких неформованих матеріалів з високою міцністю, вогнетривкістю і стійкістю до дії агресивних середовищ на основі алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів за рахунок цілеспрямованого формування фазового складу та структури клінкеру, цементного каменю і бетону. Проведений комплекс теоретичних та експериментальних досліджень дозволяє сформулювати такі загальні висновки:

1. Створено теоретичні основи, які базуються на переважному термодинамічно вигідному співіснуванні заданих комбінацій фаз в субсолідусній будові багатокомпонентної системи  $(Mg, Ca, Sr, Ba)O - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ , та обумовлюють одержання тугоплавких неформованих матеріалів на основі алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів.

2. Розраховані термодинамічні константи бінарних і трикомпонентних алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів, які відсутні в довідковій літературі, і систематизована база термодинамічних даних сполук, що входять до складу багатокомпонентної системи  $(Mg, Ca, Sr, Ba)O - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ .

3. Уточнено будову трикомпонентної системи  $CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  (9 елементарних трикутників) і теоретично визначено будову трикомпонентних систем  $SrO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  (7 елементарних трикутників) та  $BaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  (8 елементарних

трикутників) в області субсолідуса з урахуванням стабільних фаз при температурах 1400 – 1700 °С. Встановлено подібність будови досліджуваних систем, яка полягає у співіснуванні алюмінатів з хромітом лужноземельного елемента, що обумовлює стабільні технологічні параметри синтезу високоміцних, вогнетривких алюмохромітних в'язучих матеріалів на основі композицій наступних перерізів:  $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$  при рівній участі фаз в композиції;  $\text{SrCr}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , при цьому доцільним є максимально можливий вміст  $\text{SrCr}_2\text{O}_4$  для підвищення температури плавлення композиції;  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaCr}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$  при варіативній участі компонентів у композиції. Внаслідок неможливості співіснування основних фаз алюмохромітних цементів з корундом термодинамічно обґрунтовано використання як альтернативного вогнетривкого заповнювача периклаза.

4. У повному обсязі встановлено субсолідусну будову трикомпонентних алюмінатних систем  $\text{MgO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (11 елементарних трикутників) та  $\text{MgO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (11 елементарних трикутників), в яких доведено співіснування гідравлічно активних алюмінатів стронцію та барію з периклазом. Відмінність у субсолідусній будові зазначених трикомпонентних систем обумовлена наявністю трикомпонентних сполук різного оксидного складу. У результаті дослідження субсолідусної будови трикомпонентних хромітних систем  $\text{MgO} - \text{SrO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  (3 елементарних трикутників) та  $\text{MgO} - \text{BaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  (4 елементарних трикутників) встановлено їх подібність, яка полягає у співіснуванні одноосновних хромітів лужноземельних елементів один з одним та з периклазом у всьому досліджуваному інтервалі температур.

5. На підставі термодинамічного та топологічного аналізу, результатів розрахунку температур та складів евтектик обґрунтовано принципи регулювання якісного та кількісного складу тугоплавких неформованих матеріалів на основі алюмохромітних цементів з периклазом, як заповнювачем.

Уточнено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , яка розбивається на 14 елементарних тетраєдрів. Встановлено, що найбільший об'єм (185,76 %) і найменший ступінь асиметрії (2,55 відн. од.) має елементарний тетраєдр  $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ , а фази, які входять до його складу, мають найбільшу ймовірність існування в системі (0,2362; 0,072; 0,1322 і 0,2001 відн. од. відповідно), що дозволило створити технологію тугоплавких неформованих матеріалів на основі кальцієвого алюмохромітного цементу з периклазом, як заповнювачем, при збільшеному вмісті у складі цементу  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  та при вмісті у складі неформованої композиції не менш 75 мас. % периклазу.

Встановлено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи  $\text{MgO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , яка розбивається на 14 елементарних тетраєдрів. Для отримання тугоплавких неформованих матеріалів з комплексом заданих експлуатаційних характеристик на основі композицій тетраєдра  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{SrCr}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$  необхідно передбачати спеціальні прийоми по забезпеченню високої точності дозування вихідних компонентів внаслідок підвищеного ступеня асиметрії (3,62 відн. од.). При цьому, варіювання вмісту периклазу, як заповнювачу, можливе у широких межах при збільшенні вмісту  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  та мінімізації вмісту  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  у складі в'язучого матеріалу.

Визначено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи  $\text{MgO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , яка розбивається на 16 елементарних тетраєдрів. Для отримання ту-

гоплавкого неформованого матеріалу підвищеної міцності інтерес представляють елементарні тетраедри  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6 - \text{MgO} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$  та  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_6 - \text{BaCr}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ , однак невисокі об'єми існування (54,15 і 99,61 % відповідно) та підвищені ступені асиметрії (4,23 і 3,60 відповідно) обумовлюють необхідність точного дозування вихідних компонентів як при синтезі клінкерів обраних складів при збільшенні вмісту  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  у складі цементу, так і при розробці складів низькоцементного тугоплавкого неформованого матеріалу з використанням периклазу, як заповнювача.

6. На підставі даних регресійного аналізу та результатів фізико-механічних випробувань оптимізовано склади алюмохромітних цементів і встановлено відповідність їх фізико-механічних характеристик вимогам нормативної документації: нормальна густина цементного тіста 23 – 29 %; терміни тужавіння: початок – від 40 хв. до 2 год., кінець – від 55 хв. до 4 год. 15 хв.; межа міцності при стиску у віці 1 доби тверднення – 30 – 40 МПа; 3 діб – 41 – 51 МПа; 7 діб – 48 – 56 МПа; 28 діб – 57 – 75 МПа; межа міцності при вигині у віці 1 доби тверднення – 5,8 – 6,4 МПа; 3 діб – 5,9 – 6,5 МПа; 7 діб – 6,0 – 6,7 МПа; 28 діб – 6,2 – 6,8 МПа, вогнетривкість – 1700–1900 °С.

7. Проведено експериментальні дослідження процесів фазоутворення в сировинних сумішах, що включають  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , взятих у заданому стехіометричному співвідношенні та встановлено, що взаємодія оксиду лужноземельного елемента з оксидами алюмінію і хрому з помітною швидкістю починає протікати вже при 900 °С і повністю закінчуються при температурах 1300 – 1500 °С формуванням заданого фазового складу. Відзначено, що швидкість процесу задовільно описується рівнянням Гінстлінга – Броунштейна, а взаємодія оксидів має переважно дифузійний характер. У початковий період швидкість лімітується хімічною взаємодією компонентів сировинної суміші на межі розділу фаз і тільки після утворення безперервного шару продуктів твердофазних реакцій швидкість процесу визначається дифузійною реакційною зоною. Послідовність утворення фаз (монохроміт – моноалюмінат – триосновний хроміт – триосновний алюмінат) підтверджено рентгенофазовими дослідженнями, термодинамічними розрахунками та структурними розрахунками енергії кристалічних ґраток та є умовою формування дефектної структури алюмохромітних клінкерів.

8. У результаті дослідження клінкерів алюмохромітних цементів встановлено, що їх розрахунковий фазовий склад відповідає експериментально отриманим складам. Наявність в клінкерах обмежених твердих розчинів дефектної структури обумовлює підвищену механічну міцність за рахунок зростання вільної енергії кристалічної ґратки.

9. Встановлено структуру гідратованих алюмохромітних цементів, яка за результатами комплексного фізико-хімічного аналізу складається з конгломерату непрореагованих алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів, гідроалюмінатів та вторинних карбонатів лужноземельних елементів, гідроксиду алюмінію як у кристалічному (для кальцієвих алюмохромітних цементів), так і в колоїдному (для стронцієвих і барієвих алюмохромітних цементів) стані, а також гідроксиду хрому. Відзначено, що гідравлічно інертні хроміти лужноземельних елементів беруть активну участь у процесах гідратації і формуванні структури цементного каменю як основа

для росту гідратних новоутворень. Гідравлічно активна алюмінатна фаза алюмохромітних цементів пов'язана з зернами непрореагованого хроміту, що обумовлює міцність затверділого цементного каменю.

10. Розроблено ресурсо- та енергозберігаючу технологію алюмохромітних цементів з використанням відходів хімічної галузі промисловості, а також технічну документацію на випуск дослідно-промислових партій. В умовах ТОВ НВП «ДОМІНАНТА» (м. Костянтинівка, Донецька обл.) випущено дослідно-промислову партію трьох видів алюмохромітних цементів з високими фізико-механічними властивостями.

11. Розроблено склади високоміцних вогнетривких бетонів на основі алюмохромітних цементів, які характеризуються високими експлуатаційними показниками: межа міцності при стиску у віці 28 діб тверднення – 49 – 56 МПа; відкрита пористість – 10,9 – 11,6 %; вогнетривкість – 1800 – 2000 °С; термостійкість 1300 °С – вода – понад 25 теплосмін; температура початку деформації під навантаженням 0,2 МПа – 1510 – 1560 °С; термічний коефіцієнт лінійного розширення –  $(8,4 \div 11,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; ступінь розміцнення в інтервалі температур 20 – 1000 °С – 11,4 – 17,6 %; шлако- та металостійкість (за глибиною проникнення): для основного доменного шлаку – 1,8 – 2 мм, для розплаву металу – відсутня. Проведено фізико-хімічні дослідження бетонів на основі алюмохромітних цементів та встановлено, що до випалу всі зразки бетонів мають щільну, практично безпористу структуру, що обумовлює високу шлако- та металостійкість матеріалу. Після випалу незначних змін зазнає тільки з'єднувальна частина, представлена гідратованим цементом і дрібним заповнювачем, що обумовлює стабільно високі значення міцності бетонів при високих температурах експлуатації (понад 1600 °С).

12. Розроблено загальну технологічну схему виробництва тугоплавких неформованих матеріалів на основі алюмохромітних цементів, згідно якої передбачено виробництво сухих вогнетривких бетонних сумішей, бетонних мас для створення монолітних футеровок, бетонних виробів для формування футеровки блоками. При необхідності технологічна схема може бути модифікована під конкретне виробництво і різноманітну продукцію, що випускається.

13. Тугоплавкі неформовані матеріали, розроблені з використанням алюмохромітних цементів апробовані з позитивним результатом в Інституті високих технологій Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна; на ТОВ НВП «Зоря» (м. Рубіжне, Луганська обл.); на ТОВ НВП «ДОМІНАНТА» (м. Костянтинівка, Донецька обл.); на НВП «ТЕПЛОРЕМСТРОЙ» (м. Харків). Економічний ефект від впровадження бетонних блоків в обертовій печі склав 50 тис. грн. на рік, а в термопечах утилізації відходів виробництва сирого бензолу – 24 тис. грн. на 1 т бетону. Теоретичні і практичні результати дисертаційного дослідження впроваджені в практику навчального процесу НТУ «ХП».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Корогодская А.Н. Кальцийбариевые оксидные системы и вяжущие материалы на основе их композиций / [Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Дейнека В.В., Цапко Н.С.] // Монография. – Харьков: ТОВ «Планета – Прінт», 2014. – 273 с.

*Здобувачем представлені результати теоретичних та експериментальних досліджень щодо отримання спеціальних в'язучих матеріалів на основі сполук кальційбарієвих систем.*

2. Корогодская А.Н. Термодинамические свойства двойных и тройных соединений системы СаО-ВаО-Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub> / [Шабанова Г.Н., Миргород О.В., Тараненкова В.В., Дейнека В.В., Корогодская А.Н.] // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Мет-текс, 2005. – № 1. – С. 2-6.

*Здобувачем розраховано термодинамічні характеристики бінарних та потрійних алюмінатів кальцію та барію.*

3. Корогодская А.Н. Влияние модифицирующей добавки на основные свойства огнеупорных цементов / [Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Шаповалов В.П., Вернигора Н.К.] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – Вип. 14. – С. 121-126.

*Здобувачем розглянуто процеси структуроутворення при твердненні цементів на основі алюмінатів кальцію.*

4. Корогодская А.Н. Оптимизация гранулометрического состава бетона специального назначения / [Гуренко И.В., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Дейнека В.В., Сидоров В.Н., Катковникова Л.А.] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – Вип. 51. – С. 183-189.

*Здобувачем визначено вплив кількісного складу заповнювача на основні властивості вогнетривких бетонів.*

5. Корогодская А.Н. Изучение физико-механических и технических свойств бетонов полифункционального назначения / [Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Цапко Н.С., Сандул С.В., Шаповалов В.П.] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2005. – № 105. – С. 122-128.

*Здобувачем досліджено фізико-механічні та технічні характеристики вогнетривких бетонів.*

6. Корогодская А.Н. Эффективность добавок-модификаторов в процессах гидратационного твердения высокоглиноземистого цемента / [Логвинков С.М., Вернигора Н.К., Шабанова Г.Н., Шаповалов В.П., Корогодская А.Н., Сидоров В.Н.] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – Вип. 13. – С.16-24.

*Здобувачем встановлено вплив умов тверднення на міцність цементів на основі алюмінатів кальцію.*

7. Korogodskaya A.N. Sulfate Resistant Cement / [Shabanova G.N., Korogodskaya A.N., Deineka V.V., Tsapko N.S.] // FIB – Sammlung von Beiträgen. – Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2006. – Band 1. – S. 1115-1118.

*Здобувачем визначено вплив фазового складу на корозійну стійкість цементів спеціального призначення.*

8. Корогодская А.Н. Вяжущие материалы специального назначения на основе алюминатов и хромитов бария / Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Быканов С.Н. // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2006. – № 106. – С. 83-88.

*Здобувачем досліджено вплив фазового складу на властивості барієвих алюмохромітних цементів.*

9. Корогодская А.Н. Термодинамические исследования алюминатов бария / [Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Корогодская А.Н., Миргород О.В., Быканов С.Н., Проскурня Е.М., Васютин Ф.А., Соловей В.Н.] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – Вип. 27. – С. 158-166.

*Здобувачем розраховано термодинамічні характеристики бінарних алюмінітів барію.*

10. Корогодская А.Н. Термодинамическая база данных соединений типа  $RO \cdot Cr_2O_3$  ( $R - Mg, Ca, Sr, Ba$ ) / [Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Ткачева З.И., Гуренко И.В., Роженко А.Ю., Иващенко М.Ю.] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2007. – № 107. – С. 147-155.

*Здобувачем розраховано термодинамічні характеристики бінарних хромітів лужноземельних елементів.*

11. Корогодская А.Н. Физико-механические и технические свойства цементов на основе композиций системы  $BaO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  / [Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Гофман В.Ю., Гамова О.А.] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2008. – Вип. 33. – С. 67-75.

*Здобувачем визначено фізико-механічні та технічні властивості цементів на основі алюмінітів і хромітів барію.*

12. Корогодская А.Н. Строение трехкомпонентной системы  $BaO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  в области субсолидуса / [Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Гофман В.Ю., Гамова О.А.] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2008. – № 108. – С. 157-163.

*Здобувачем проведено термодинамічний та геометро-топологічний аналіз потрійної оксидної системи  $BaO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ .*

13. Korogodskaya A.N. Alumina cement with spinel / [Shabanova G.N., Korogodskaya A.N., Vernigora N.K., Gamova O.A., Tsapko N.S.] // FIB – Sammlung von Beiträgen. – Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2009. – Band 1. – S. 573-578.

*Здобувачем представлено результати розробки складів шпінельвмісних цементів.*

14. Корогодская А.Н. Композиционные барийсодержащие материалы нового класса / [Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Цапко Н.С., Мокрицкая В.К.] // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – К.: Знання, 2009. – Вип. 33. – С. 77-80.

*Здобувачем досліджено властивості композиційних матеріалів на барієвих сполуках.*

15. Корогодская А.Н. Термодинамические характеристики жаростойкого тройного соединения системы  $BaO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  / [Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Гамова О.А., Гофман В.Ю.] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2009. – № 109. – С. 126-131.

*Здобувачем представлено результати теоретичних та експериментальних досліджень щодо існування у системі  $BaO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  потрійної сполуки.*

16. Корогодская А.Н. Бетоны полифункционального назначения на основе огнеупорных цементов / [Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Проскурня Е.М., Миргород О.В., Васютин Ф.А., Корогодская А.Н., Мокрицкая В.К.] // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – К.: Знання, 2010. – Вип. 36. – С. 26-31.

*Здобувачем узагальнено дані щодо основних властивостей вогнетривких композиційних матеріалів.*

17. Корогодская А.Н. Обменные твердофазные реакции при формировании диссипативных структур в оксидных материалах [Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Вернигора Н.К.] // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2010. – № 7-8. – С. 56-61.

*Здобувачем узагальнено відомості про протікання зворотних твердофазних реакцій обміну та їх вплив на експлуатаційні властивості матеріалів.*

18. Корогодская А.Н. Выбор рационального гранулометрического состава безобжиговых огнеупоров / [Корогодская А.Н., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Бражник Д.А., Кривцова Н.К., Шумейко В.Н., Остапенко И.А.] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – К.: Знання, 2011. – Вип. 39. – С. 52-57.

*Здобувачем оптимізовано кількісний гранулометричний склад неформованих вогнетривких матеріалів.*

19. Корогодская А.Н. Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента / [Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Костыркин О.В., Ворожбян Р.М.] // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. – Харків: УкрДАЗТ, 2011. – Вип. 122. – С. 288-292.

*Здобувачем визначено можливість використання відходів хімічної галузі промисловості у виробництві в'язучих матеріалів.*

20. Корогодская А.Н. К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента / Ворожбян Р.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н. // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. – Вип. 27. – С. 164-173.

*Здобувачем досліджено властивості цементів на основі алюмінатів лужноземельних елементів, отриманих з використанням відходів водоочищення.*

21. Корогодская А.Н. Исследование композиций системы ВаО-МgО-Сr<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в качестве огнеупорных заполнителей / [Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Попсуй Е.В.] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІВ», 2011. – № 111. – С. 173-179.

*Здобувачем виконано аналіз перерізів системи ВаО-МgО-Сr<sub>2</sub>О<sub>3</sub> з точки зору отримання вогнетривких заповнювачів.*

22. Корогодська А.М. Вогнетривкий бетон на основі шпінельвмісного цементу / Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – К.: Знання, 2012. – Вип. 43. – С. 144-149.

*Здобувачем теоретично обґрунтовано та експериментально доведено отримання вогнетривких неформованих матеріалів на основі цементів, що містять алюмомагnezіальну шпінель.*

23. Корогодская А.Н. Особенности анализа фазовых равновесий в сложных взаимных системах тугоплавких оксидов / [Логвинков С.М., Бражник Д.А., Корогодская А.Н., Кривцова Н.К., Остапенко И.А.] // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология, 2011. – № 6. – С. 183-188.

*Здобувачем обґрунтовано механізми протікання обмінних реакцій у багатоконпонентних оксидних системах.*

24. Корогодская А.Н. Огнеупорные заполнители на основе композиций системы  $MgO-SrO-Cr_2O_3$  / А.Н. Корогодская // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2012. – № 7-8. – С. 32-34.

*Здобувачем виконано аналіз системи  $MgO-SrO-Cr_2O_3$  та проаналізовано отримання на основі її композицій вогнетривких заповнювачів.*

25. Korogodskaya A. Refractory concretes resistant to melted slag action / A. Korogodskaya // FIB – Sammlung von Beiträgen. – Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2012. – Band 2. – S. 696-702.

*Здобувачем розроблено склади вогнетривких корозійностійких бетонів.*

26. Корогодская А.Н. Термодинамическая база данных огнеупорных алюминатов стронция / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІВ», 2012. – № 112. – С. 208-213.

*Здобувачем сформовано базу термодинамічних даних системи  $SrO-Al_2O_3$ .*

27. Корогодская А.Н. Исследование минеральных добавок к композициям на основе высокоглиноземистого цемента методом инфракрасной фурье - спектроскопии / [Логвинков С.М., Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Рыщенко И.М., Остапенко И.А.] // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2012. – № 10. – С. 16-23.

*Здобувачем розглянуто особливості протікання процесів гідратації цементів на основі алюмініатів кальцію.*

28. Корогодська А.М. Оптимізація складу корозійностійких цементів, отриманих з використанням відходів хімічної промисловості / [Шабанова Г.М., Дейнека В.В., Корогодська А.М., Зеленцов С.З., Ткачова З.І.] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2012. – Вип. 63 (969). – С. 47-53.

*Здобувачем за допомогою регресійного аналізу визначено оптимальні склади цементів, стійких до дії корозійного середовища.*

29. Корогодская А.Н. Огнеупорный бетон на основе алюмобариевого хромсодержащего цемента / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. – Харків: УкрДАЗТ, 2013. – Вип. 138. – С. 177-183.

*Здобувачем оптимізовано склади та визначено фізико-механічні та технічні властивості бетонів на основі алюмохромітних цементів.*

30. Корогодская А.Н. Оценка вяжущих свойств тройных алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІВ», 2013. – № 113. – С. 129-136.

*Здобувачем визначено можливість та умови прояву в'язучих властивостей потрійними алюмініатними, хромітними та алюмохромітними сполуками.*

31. Корогодская А.Н. Строение системы  $SrO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  в области субсолидуса / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Вісник ДонНАБА «Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства». – Макіївка: ДонНАБА, 2013. – Вип. 2013–4 (102). – С. 102-108.

*Здобувачем виконано термодинамічний та геометро-топологічний аналіз потрійної системи  $SrO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ .*

32. Корогодская А.Н. Физико-химические основы создания шпинельсодержащих цементов. Ч.1. Субсолидусное строение алюминатных оксидных систем / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2014. – № 6. – С. 3-7.

*Здобувачем узагальнено фізико-хімічні основи щодо будови алюмінатних систем оксидів лужноземельних елементів.*

33. Корогодская А.Н. Физико-химические основы создания шпинельсодержащих цементов. Ч.2. Субсолидусное строение хромитных оксидных систем / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2014. – № 7. – С. 3-5.

*Здобувачем узагальнено фізико-хімічні основи щодо будови хромітних систем оксидів лужноземельних елементів.*

34. Корогодская А.Н. Физико-химические основы создания шпинельсодержащих цементов. Ч.3. Разработка составов шпинельных цементов / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2014. – № 8. – С. 6-9.

*Здобувачем узагальнено фізико-хімічні підґрунтя отримання шпинельвмісних цементів на основі алюмінатів та хромітів лужноземельних елементів.*

35. Корогодская А.Н. Влияние температуры обжига на процессы формирования клинкера глиноземистого цемента / [Ворожбян Р.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Рыщенко Т.Д., Пермяков Ю.В., Красюк Е.А.] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2014. – Вип. 53 (1095). – С. 14-21.

*Здобувачем обґрунтовано процеси формування структури цементних клінкерів, отриманих з використанням відходів хімічної промисловості.*

36. Корогодская А.Н. Разработка составов огнеупорных цементов на основе алюминатов и хромитов стронция / Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Рыщенко И.М. // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІВ», 2014. – № 114. – С. 76-81.

*Здобувачем оптимізовано склади цементів у системі  $SrO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  та визначено їх фізико-механічні та технічні властивості.*

37. Пат. 80369 Україна, МПК С 04 В 35/66, С 04 В 35/18. Вогнетривка маса / Вернигора Н.К., Логвінков С.М., Тищенко С.В., Цапко Н.С., Корогодська А.М., Шаповалов В.П.; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № а200605903; заявл. 29.05.06; опубл. 10.09.07, Бюл. № 14.

*Здобувачем визначено раціональне співвідношення компонентів, яке обумовлює задані фізико-механічні властивості.*

38. Пат. 65321 Україна, МПК С 04 В 7/24 (2006.01). В'язуче / Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Дейнека В.В.; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № u2010 09412; заявл. 27.07.10; опубл. 12.12.11, Бюл. № 23.

*Здобувачем визначено раціональний фазовий склад корозійностійкого цементу.*

39. Пат. 74792 Україна, МПК С 04 В 22/06 (2006.01), С 04 В 24/24 (2006.01), С 04 В 28/02 (2006.01), С 04 В 35/66 (2006.01), С 04 В 103/32 (2006.01). Комплексна домішка для вогнетривких неформованих мас та бетонів / Логвінков С.М., Шумейко В.М., Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Кривцова Н.К., Христич О.В.; заявник

та патентовласник НТУ «ХП». – № u201205200; заявл. 27.04.2012; опубл. 12.11.2012, Бюл. № 21.

*Здобувачем визначено фізико-механічні та технічні властивості вогнетривких неформованих мас та бетонів.*

40. Пат. 80406 Україна, МПК С 04 В 7/22 (2006.01). Вогнетривкий цемент / Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Ворожбіян Р.М., Шумейко В.М., Рищенко Т.Д.; заявник та патентовласник НТУ «ХП». – № u201214224; заявл. 13.12.2012; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 10.

*Здобувачем визначено раціональний фазовий склад вогнетривкого цементу, отриманого на основі відходів хімічної промисловості.*

41. Корогодская А.Н. Огнеупорные массы для коррозионностойких тиглей / [Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Вернигора Н.К., Шаповалов В.П.] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2005. – № 105. – С. 129-136.

*Здобувачем розроблено склади вогнетривких корозійностійких неформованих матеріалів.*

42. Корогодская А.Н. Анализ фракционного состава огнеупорных бетонов на шамотном заполнителе / [Вернигора Н.К., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н.] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2006. – № 106. – С. 71-77.

*Здобувачем на основі регресійного аналізу встановлено раціональні склади заповнювачів для вогнетривких бетонів.*

43. Корогодська А.М. Високоєфективні спеціальні в'язучі матеріали на основі лужноземельних оксидів / [Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Рищенко Т.Д., Ворожбіян Р.М.] // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. – Харків: УкрДАЗТ, 2013. – Вип. 138. – С. 27-32.

*Здобувачем розроблено концепцію отримання в'язучих матеріалів на основі сполук лужноземельних елементів.*

44. Корогодська А.М. Порівняльні характеристики глиноземистих цементів з використанням відходів хімічних підприємств / [Ворожбіян Р.М., Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Рищенко Т.Д., Красюк К.О.] // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІВ», 2013. – № 113. – С. 86-93.

*Здобувачем виконано порівняння розроблених алюмінаткальцієвих цементів за основними фізико-механічними та технічними характеристиками.*

45. Корогодська А.М. Теоретичні принципи створення сучасних поліфункціональних матеріалів з використанням відходів промисловості / [Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, Н.С. Цапко, В.В. Дейнека, В.А. Свідерський]: Сучасні керамічні матеріали та виробы: Міжнар. наук.-практ. конф., 01-03 листопада 2006 р.: матеріали конф. – К.: Знання, 2006. – С. 105-110.

*Здобувачем обґрунтовано можливість отримання в'язучих матеріалів з використання відходів хімічної та металургійної галузей промисловості.*

46. Корогодская А.Н. Оптимизация гранулометрии шамотного заполнителя в огнеупорных бетонах и торкрет-массах / [Н.К. Вернигора, С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская] // Технология и применение огнеупоров и технической

керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апреля 2006 г.: тезисы докл. – Харьков, 2006. – С. 11-12.

*Здобувачем визначено фізико-механічні та технічні властивості вогнетривких неформованих матеріалів з оптимальним складом заповнювача.*

47. Корогодская А.Н. Жаростойкие цементы на основе соединений системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов, Т.Д. Рыщенко] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апреля 2006 г.: тезисы докл. – Харьков, 2006. – С. 46-47.

*Здобувачем визначено фізико-механічні та технічні властивості цементів на основі моноалюмінату та монохроміту барію.*

48. Корогодская А.Н. Процессы гидратации цемента специального назначения / [А.Н. Корогодская, Н.С. Цапко, Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко, З.И. Ткачева] // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів: Українська наук.-техн. конф., 27-29 вересня 2006 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 13-14.

*Здобувачем обґрунтовано протікання процесів гідратації спеціальних корозійностійких цементів.*

49. Корогодская А.Н. Термодинамические характеристики хромитов щелочно-земельных элементов / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, А.О. Нагорный, М.Ю. Иващенко] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 25-26 апреля 2007 г.: тезисы докл. – Харьков, 2007. – С. 50-51.

*Здобувачем визначено ентальпії, ентропії та коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури для хромітів стронцію та барію.*

50. Корогодская А.Н. Термодинамика образования бинарных соединений в системе  $\text{BaO - Cr}_2\text{O}_3$  / [В.Ю. Гофман, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко] // Хімічні проблеми сьогодення: Друга Всеукраїнська наук. конф. аспірантів і молодих учених, 18-20 березня 2008 р.: тези доп. – Донецьк, 2008. – С. 64.

*Здобувачем розглянуто твердофазні обмінні реакції, які протікають при утворенні хромітів барію.*

51. Корогодская А.Н. К вопросу о субсолидусном строении системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, В.Ю. Гофман // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 23-24 апреля 2008 г.: тезисы докл. – Харьков, 2008. – С. 45-46.

*Здобувачем проведено геометро-топологічний аналіз будови трикомпонентної системи  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .*

52. Корогодська А.М. До питання про термодинаміку взаємних реакцій в системі  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  / А.М. Корогодська, Г.М. Шабанова, В.Ю. Гофман // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVI Міжнар. наук.-практ. конф., 4-6 червня 2008 р.: тези доп. – Ч. 1. – Харків, 2008. – С. 481.

*Здобувачем розглянуто основні твердофазні реакції обміну, які обумовлюють будову трикомпонентної системи  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .*

53. Корогодская А.Н. Цементы полифункционального назначения на основе соединений системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  / [В.Ю. Гофман, А.Н. Корогодская, Г.Н. Ша-

банова, О.А. Гамова] // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: I Междунар. конф. аспирантов и молодых ученых, 23-24 марта 2009 г.: тезисы докл. – Харьков, 2009. – С. 50.

*Здобувачем розглянуто принципи формування фазового складу барієвих алюмохромітних цементів.*

54. Корогодская А.Н. Термодинамическая оценка вероятности образования тройного соединения в системе  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, О.А. Гамова, В.Ю. Гофман] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 28-29 апреля 2009 г.: тезисы докл. – Харьков, 2009. – С. 34-36.

*Здобувачем надано термодинамічну оцінку ймовірності існування сполуки  $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ .*

55. Корогодская А.Н. Обоснование использования периклаза в качестве заполнителя при получении бетонов на основе алюмобариевого хромсодержащего цемента / [Е.В. Попсуй, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко] // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: II Междунар. конф. аспирантов и молодых ученых, 23-24 марта 2011 г.: тезисы докл. – Харьков, 2011. – С. 39-40.

*Здобувачем обґрунтовано можливість використання периклазу як заповнювача для бетонів на основі алюмохромітних цементів.*

56. Корогодская А.Н. Разработка составов огнеупорных бетонов на основе алюмобариевых хромсодержащих цементов / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, Е.В. Попсуй] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апреля 2011 г.: тезисы докл. – Харьков, 2011. – С. 42-44.

*Здобувачем визначено фізико-механічні та технічні властивості бетонів на основі периклазу та барієвого алюмохромітного цементу.*

57. Корогодская А.Н. Композиции системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  – основа для получения специальных цементов / Е.В. Попсуй, А.Н. Корогодская // Молодежь и наука: Реальность и будущее: IV Междунар. науч.-практ. конф., 1 марта 2011 г.: тезисы докл. – Т. IV. – Невинномысск, 2011. – С. 366-368.

*Здобувачем розглянуто можливість отримання спеціальних цементів на основі потрійної сполуки  $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ .*

58. Корогодська А.М. Трикомпонентна сполука  $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{O}_{10}$  у системі  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  / К.В. Попсуй, А.М. Корогодська // Львівські хімічні читання – 2011: 13 наук. конф., 28 травня – 1 червня 2011 р.: тези доп. – Львів, 2011. – С. У96.

*Здобувачем розглянуто можливість перебудови конод та зміни будови системи  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  у присутності потрійної сполуки.*

59. Корогодская А.Н. Прогнозирование фазового состава в простых и сложных взаимных системах тугоплавких оксидов / [С.М. Логвинков, Д.А. Бражник, А.Н. Корогодская, Н.К. Кривцова, И.А. Остапенко] // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: Українська наук.-техн. конф. з міжнародною участю, 11-12 жовтня 2011 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 9.

*Здобувачем обґрунтовано отримання високоміцних матеріалів, яке базується на принципах зворотності твердофазних реакцій в оксидних системах.*

60. Корогодская А.Н. К вопросу о термодинамических свойствах алюминатов стронция / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 24-25 апреля 2012 г.: тезисы докл. – Харьков, 2012. – С. 48-49.

*Здобувачем визначено ентальпії, ентропії та коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури для алюмініатів стронцію.*

61. Корогодская А.Н. О вязущих свойствах тройных соединений на основе алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 16 - 17 апреля 2013 г.: тезисы докл. – Харьков, 2013. – С. 30-31.

*Здобувачем спрогнозована ймовірність прояву в'язучих властивостей алюмініатів та хромітів лужноземельних елементів за значеннями відносних електронегативностей.*

62. Корогодская А.Н. Композиции системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – основа создания огнеупорных коррозионностойких вязущих материалов / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Актуальные проблемы физико-химического материаловедения: Междунар. науч.-практ. конф., 30 сентября – 4 октября 2013 г.: тезисы докл. – Макеевка, ДонГАСА, 2013. – С. 80.

*Здобувачем термодинамічно обґрунтовано отримання вогнетривких цементів на основі алюмініатів і хромітів стронцію.*

63. Корогодская А.Н. Субсолидусное строение системы MgO-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Высокотемпературная химия оксидных наносистем: Российская конф. (с международным участием), 7-9 октября 2013 г.: тезисы докл. – СПб, 2013. – С. 67.

*Здобувачем досліджено субсолидусну будову потрібної системи MgO-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

64. Корогодская А.Н. Огнеупорные цементы в системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 29-30 апреля 2014 г.: тезисы докл. – Харьков, 2014. – С. 30-31.

*Здобувачем отримано та досліджено склади стронцієвих алюмохромітних цементів.*

65. Корогодская А.Н. Синтез специальных вязущих на основе алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Материаловедение тугоплавких соединений: IV Междунар. Самсоновская конф., 21-23 мая 2014 г.: тезисы докл. – К., 2014. – С. 43.

*Здобувачем обґрунтовано теоретичні основи отримання вогнетривких високоміцних алюмохромітних цементів.*

66. Корогодська А.М. Новий клас шпінельвмісних цементів / А.М. Корогодська, Г.М. Шабанова // Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті: 76 Міжнар. наук.-техн. конф., 15-17 квітня 2014 р.: тези доп. – Харків, 2014. – С. 272.

*Здобувачем обґрунтовано вплив шпінелей на фізико-механічні властивості спеціальних цементів.*

67. Корогодская А.Н. Анализ технологических решений при изготовлении крупногабаритных изделий из хромитсодержащих бетонов / [С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, О.Н. Борисенко, В.Г. Кобзин] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 28-29 апреля 2015 г.: тезисы докл. – Харьков, 2015. – С. 12-13.

*Здобувачем проаналізовано вплив параметрів формування та випалу на основні технологічні властивості хромвмісних бетонів.*

68. Корогодская А.Н. Субсолидусное строение системы  $MgO-SrO-Al_2O_3$  / Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Логвинков С.М. // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 28-29 апреля 2015 г.: тезисы докл. – Харьков, 2015. – С. 32-33.

*Здобувачем досліджено субсолидусну будову потрійної системи  $MgO-SrO-Al_2O_3$ .*

69. Корогодська А.М. Радіоекологічні дослідження алюмохромітних цементів / Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська // Розвиток наукової та інноваційної діяльності на транспорті: 77 Міжнар. наук.-техн. конф., 21-23 квітня 2015 р.: тези доп. – Харків, 2015. – С. 126-127.

*Здобувачем наведено результати радіоекологічних досліджень алюмохромітних цементів.*

70. Корогодская А.Н. Физико-химические исследования клинкеров хромсодержащих цементов / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // II Байкальский материаловедческий форум: Всероссийск. науч. конф. с междунар. участ., 29 июня – 5 июля 2015 г.: матер. конф. – В 2 част. – Ч.1. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. – С. 195-196.

*Здобувачем наведено результати досліджень клінкерів алюмохромітних цементів та обґрунтовано їх структуру.*

*Здобувач висловлює щире подяку доктору технічних наук, старшому науковому співробітнику Логвинкову Сергію Михайловичу за цінні поради на окремих етапах теоретичних досліджень.*

## АНОТАЦІЇ

**Корогодська А.М. Теоретичні основи технології тугоплавких неформованих матеріалів на основі композицій системи  $(Mg, Ca, Sr, Ba)O - Al_2O_3 - Cr_2O_3$ .** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2015 р.

Дисертацію присвячено створенню теоретичних основ технології тугоплавких неформованих матеріалів з високою міцністю, вогнетривкістю та стійкістю до дії агресивних середовищ на основі алюмінатів і хромітів лужноземельних елементів за рахунок цілеспрямованого формування фазового складу та структури клінкеру, цементного каменю і бетону.

Систематизовано базу термодинамічних даних; на основі встановлених фазових рівноваг уточнено та досліджено субсолідусну будову потрійних та чотирикомпонентних підсистем багатокомпонентної системи  $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  та встановлено їх подібність, яка полягає у співіснуванні алюмінатів з хромітом лужноземельного елемента та з периклазом, що обумовлює стабільні технологічні параметри твердофазного синтезу вогнетривких алюмохромітних в'язучих матеріалів та бетонів на основі їх композицій. Встановлено особливості протікання процесів фазоутворення та гідратації алюмохромітних цементів, визначено механізми структуроутворення клінкерів та цементного каменю.

Розроблено склади високоміцних, вогнетривких алюмохромітних цементів та бетонів на їх основі, визначено їх основні фізико-механічні та технічні властивості. Розроблено ресурсо- та енергозберігаючу технологію отримання алюмохромітних цементів з використанням відходів хімічної галузі промисловості. Неформовані матеріали, розроблені з використанням алюмохромітних цементів було апробовано в промислових та напівпромислових умовах з позитивним результатом, а результати досліджень впроваджені у практику навчального процесу.

*Ключові слова:* технологія, субсолідусна будова, багатокомпонентна система, фазові рівноваги, твердофазний синтез, фазоутворення, гідратація, алюмохромітний цемент, вогнетривкий бетон.

**Корогодская А.Н. Теоретические основы технологии тугоплавких неформованных материалов на основе композиций системы  $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2015 г.

Диссертационная работа посвящена решению научно-практической проблемы создания теоретических основ технологии тугоплавких неформованных материалов с высокой прочностью, огнеупорностью и стойкостью к воздействию агрессивных сред на основе алюминатов и хромитов щелочноземельных элементов за счет целенаправленного формирования фазового состава и структуры клинкера, цементного камня и бетона.

Систематизирована база термодинамических данных соединений, входящих в состав многокомпонентной системы  $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , на основе установленных фазовых равновесий исследовано субсолідусное строение ее трех- и четырехкомпонентных подсистем и установлено их подобие, заключающееся в сосуществовании алюминатов с хромитом щелочноземельного элемента и с периклазом, что обуславливает устойчивые технологические параметры твердофазного синтеза высокопрочных, огнеупорных алюмохромітних вяжущих материалов и бетонов на их основе.

На основании данных регрессионного анализа и результатов физико-механических испытаний оптимизированы составы алюмохромітних цементов и установлено соответствие их характеристик требованиям нормативной документации: нормальная плотность цементного теста 23 – 29 %; сроки схватывания: начало – от 40 мин до 2 час, конец – от 55 мин до 4 час 15 мин; предел прочности при сжатии

в возрасте 28 суток твердения 57 – 75 МПа; предел прочности при изгибе в возрасте 28 суток твердения 6,2 – 6,8 МПа, огнеупорность – 1700 – 1900 °С.

Исследованы особенности протекания процессов фазообразования клинкеров алюмохромитных цементов и установлено, что в начальный период протекания процесса фазообразования скорость реакций лимитируется химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси на границе раздела фаз и только после образования непрерывного слоя продуктов твердофазных реакций скорость процесса определяется диффузией компонентов в реакционную зону. Последовательность образования фаз (монокромит – моноалюминат – трехосновный хромит – трехосновный алюминат) подтверждена рентгенофазовыми исследованиями, термодинамическими расчетами и расчетами энергии кристаллической решетки, что обуславливает формирование дефектной структуры алюмохромитных клинкеров. Исследованы клинкеры алюмохромитных цементов и установлено, что их расчетный фазовый состав соответствует экспериментально полученным составам. Наличие в клинкерах ограниченных твердых растворов дефектной структуры обуславливает повышенную механическую прочность за счет возрастания свободной энергии кристаллической решетки.

Установлена структура гидратированных алюмохромитных цементов и отмечено, что гидравлически инертные хромиты щелочноземельных элементов принимают активное участие в процессах гидратации и формирования структуры цементного камня в качестве подложки для роста гидратных новообразований. Гидравлически активная алюминатная фаза специальных алюмохромитных цементов связана с зернами непрореагировавшего хромита, что обуславливает прочность затвердевшего цементного камня.

Разработана ресурсо- и энергосберегающая технология получения алюмохромитных цементов с использованием отходов химической отрасли промышленности.

Разработаны составы высокопрочных огнеупорных бетонов на основе алюмохромитных цементов с различными заполнителями, которые характеризуются высокими эксплуатационными показателями: предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток твердения – 49 – 56 МПа; открытая пористость – 10,9 – 11,6 %; огнеупорность – 1800 – 2000 °С; термостойкость 1300 °С – вода – более 25 теплосмен; температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа – 1510 – 1560 °С; термический коэффициент линейного расширения –  $(8,4 \div 11,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; степень разупрочнения в интервале температур 20 – 1000 °С – 11,4 – 17,6 %; шлако- и металлостойкость (по глубине проникновения) для основного доменного шлака – 2 мм, для расплава металла – отсутствует.

Неформованные материалы, разработанные с использованием алюмохромитных цементов апробированы в промышленных и полупромышленных условиях с положительным результатом, а результаты диссертационной работы внедрены в практику учебного процесса кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ «ХПИ».

*Ключевые слова:* технология, субсолидусное строение, многокомпонентная система, фазовые равновесия, твердофазный синтез, фазообразование, гидратация, алюмохромитный цемент, огнеупорный бетон.

**Korogodskaya A.N. Theoretical foundations of technology of unshaped materials on the basis of compositions in the (Mg, Ca, Sr, Ba)O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. – Manuscript.**

Thesis for the doctor of technical sciences degree in specialty 05.17.11 – Technology of refractory nonmetallic materials. – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, 2015.

The thesis is dedicated to the creation of theoretical foundations of refractory unshaped materials development on the base of aluminates and chromites of alkaline-earth elements with high strength, fire resistance and resistance to aggressive environments due to directed formation of clinker structure, cement stone and concrete.

Thermodynamic database has been systematized; subsolidus structure of ternary and quaternary subsystems of the multicomponent (Mg, Ca, Sr, Ba)O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system has been clarified and researched, their geometrical-topological similarity has been established, which consists in co-existence of aluminate with chromite of alkaline-earth element and with periclase that determines stable conditions of synthesis of refractory aluminochromite binding materials and concretes on the base of their compositions. Aspects of the process of phase formation and hydration of aluminochromite cements established, mechanisms of structure formation of clinkers and cement stone have been determined.

Compositions of refractory high-strength and resistant to aggressive environments aluminochromite cements and concretes on their base have been developed, their main physico-mechanical and technical characteristics have been determined. Resource and energy saving technology of preparation of aluminochromite cements with the use of chemical industry wastes has been developed. Unshaped materials developed with the use of aluminochromite cements have been approved in industrial and semi-industrial conditions with positive results, and the results have been incorporated into the practice of academic process.

*Keywords:* technology, subsolidus structure, multicomponent system, phase equilibriums, solid-phase synthesis, phase formation, hydration, aluminochromite cement, refractory concrete.



Підписано до друку 28.10.2015 р. Формат 60×84/16.  
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.  
Друк – різнограф. Ум. друк. арккушів. 1,9  
Наклад 100 прим. Зам. № 471319

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРИНТ»  
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16  
ЄДРПОУ 3125131 від 19.12.2000 р.

