

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

ТАРАНЕНКОВА ВІКТОРІЯ ВІТАЛІЇВНА



УДК 666.946

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ОДЕРЖАННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ЦЕМЕНТІВ
НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ
 $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків – 2021

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»,
професор кафедри технології кераміки, вогнетривів,
скла та емалей.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Пащенко Євгеній Олександрович,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля
НАН України, м. Київ,
завідувач відділу технології формування
структурованих інструментальних композитів;

доктор технічних наук, професор
Голеус Віктор Іванович,
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко–технологічний
університет», м. Дніпро,
завідувач кафедри хімічних технологій,
кераміки, скла та будівельних матеріалів;

доктор технічних наук, професор
Геворкян Едвін Спартакович,
Український державний університет залізничного
транспорту, м. Харків,
професор кафедри інженерії вагонів та якості
продукції.

Захист відбудеться « 28 » вересня 2021 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, технічний корпус (аудиторія 22).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розісланий « 21 » серпня 2021 р.

В.о. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради



Геннадій ТУЛЬСЬКИЙ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Ситуація з аномальними заморозками в ЄС і США взимку 2021 року показала вразливість альтернативної енергетики і нездатність її «зеленого» сегменту протистояти жорстким природним викликам. Тому, незважаючи на активний розвиток технологій відновлюваної енергії, вочевидь, що в найближчі десятиліття світові енергетичні потреби будуть задовольнятися в основному викопними видами палива (що вимагатиме максимальної активізації розвідки і видобутку вуглеводнів), а також ресурсами атомної енергетики.

З одного боку, в Україні пошук нових і розробка старих запасів вуглеводнів можуть бути ускладнені необхідністю проведення робіт у вкрай несприятливих свердловинних умовах, оскільки у теперішній час все більше робіт, пов'язаних з розвідкою і видобутком нафти та газу, доводиться здійснювати при високих пластових тисках і температурах (ВТТ). Для вирішення таких складних технічних проблем необхідна розробка нових тампонажних в'язучих матеріалів для надійної служби за умов ВТТ, які характеризуються високою механічною міцністю, термостійкістю, стійкістю до агресивної дії пластових (зазвичай сульфатних) та морських вод. З іншого боку, більшість реакторних установок українських АЕС вже вичерпали свій ресурс або термін їх експлуатації добігає кінця найближчим часом. У зв'язку з цим, перед українською атомною енергетикою гостро повстає проблема побудови нових об'єктів, які відповідатимуть сучасним стандартам безпеки. Слід зазначити, що в останні роки в нашій країні приділялася значна увага проектуванню пасивних систем захисту (ПСЗ) від тяжких аварій на АЕС. Однак розробки стосовно жертвних в'язучих матеріалів, без яких неможлива робота сучасних ПСЗ, мають вельми обмежений досвід у світі, а в Україні взагалі відсутні. Жертвний матеріал (ЖМ) повинен бути легкоплавким (для забезпечення зісковзування коріуму в пристрій локалізації розплаву ПСЗ) і водночас – міцним та термостійким, що можливо лише за максимально високої концентрації оксидів заліза та алюмінію в ЖМ.

Портланд- та глиноземний цемент є найрозповсюдженішими та найвживанішими в'язучими матеріалами, які застосовуються в будівництві та техніці. Але новітні промислові процеси і технології, такі як видобуток вуглеводнів з великих глибин при високих температурах і тисках за умов агресивної дії сульфатних вод або робота в пасивних системах захисту ядерних енергетичних установок вимагають від них одночасного поєднання цілої низки спеціальних властивостей, таких як наприклад, жаростійкість та сульфатостійкість або вогнетривкість та стійкість до дії жорсткого гамма-випромінювання. Такі спеціальні властивості можна надати традиційним портланд- та глиноземному цементам лише шляхом змінення їх фазового складу за рахунок введення додаткового лужноземельного оксиду, а саме, оксиду барію, оскільки така заміна може надати їм такі цінні властивості, як здатність послаблювати жорстке радіоактивне випромінювання, підвищену питому вагу, стійкість до агресивної дії сульфатних та морських вод та інші. Основою для одержання зазначених спеціальних матеріалів можуть бути композиції гідралічно активних бінарних та потрійних сполук системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та її складових.

Тому актуальною проблемою сучасного матеріалознавства є створення фізико-хімічних засад одержання спеціальних цементів з високою міцністю, жаро- та вогнетривкістю, сульфатостійкістю, стійкістю до дії жорсткого іонізуючого випромінювання на основі силікатів, алюмінатів, феритів та алюмоферитів кальцію і барію.

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 багатокomпонентних систем» (ДР № 0103U001528), «Створення концептуальних положень одержання барійвмісних поліфункціональних в'язучих матеріалів з регульованим фазовим складом» (ДР № 0106U001508), «Розробка вогнетривких композиційних матеріалів з використанням золь-гель процесу та промислових відходів» (ДР № 0113U000443), «Розробка стійких до окиснення та зносу наноструктурованих зразків безвипалюваних пресованих та неформованих вогнетривів з використанням органо-неорганічних комплексів та модифікаторів» (ДР № 0117U004887), «Розроблення складу радіаційностійкого жаростійкого цементу та бетону на його основі для біологічного захисту» (ДР № 0117U006935), «Розроблення наукових основ ефективного використання енергоносіїв і техногенних ресурсів в технологіях композиційних, керамічних та скломатеріалів для сучасних технічних об'єктів» (ДР № 0120U001009), де здобувач була відповідальним виконавцем окремих етапів теоретичних та експериментальних досліджень.

Мета і задачі дослідження.

Метою дисертаційної роботи є створення фізико-хімічних засад одержання спеціальних цементів з високою міцністю, жаро- та вогнетривкістю, сульфатостійкістю, стійкістю до дії жорсткого радіаційного випромінювання на основі силікатів, алюмінатів, феритів і алюмоферитів кальцію та барію.

Для досягнення поставленої мети визначено наступні *задачі*:

- розрахувати термодинамічні константи бінарних і потрійних сполук системи, що відсутні в довідковій літературі, систематизувати термодинамічну базу вихідних даних сполук системи;
- дослідити субсолідусну будову потрійних систем $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ методом триангуляції та встановити повну будову чотириккомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ методом тетраедрації; визначити характеристики багатокomпонентних систем, що досліджуються, та обґрунтувати принципи вибору областей складів, що придатні для синтезу в'язучих матеріалів спеціального призначення;
- виявити закономірності прояву в'язучих властивостей неорганічними оксидними сполуками із застосуванням концепції електронегативності;
- експериментально дослідити фізико-механічні та технічні властивості, визначити склади спеціальних цементів на основі силікатів, алюмінатів, феритів і алюмоферитів кальцію та барію з високими експлуатаційними властивостями;
- з'ясувати послідовність процесів фазоутворення в клінкерах спеціальних цементів і дослідити їх структуру та фазовий склад;
- дослідити фазовий склад продуктів гідратації спеціальних в'язучих;

– розробити ресурсозберігаючу технологію одержання спеціальних цементів, впровадити результати роботи в промисловість та навчальний процес.

Об'єкт досліджень – процеси спрямованого формування фазового складу та структури спеціальних поліфункціональних цементів на основі композицій системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Предмет досліджень – закономірності та особливості взаємодії оксидів при структуро- та фазоутворенні кальційбарійвмісних клінкерів, закономірності прояву в'язучих властивостей, механізм та процеси гідратації, які обумовлюють формування комплексу заданих властивостей та експлуатаційних характеристик поліфункціональних спеціальних цементів.

Методи досліджень. Дослідження будови підсистем багатокomпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ здійснено із застосуванням сучасних термодинамічних, геометро-топологічних та фізико-хімічних методів аналізу. Експериментальні дослідження фазового складу та мікроструктури матеріалів проведено 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 (сканівний електронний мікроскоп *JSM-6390LV*). Фізико-механічні та технічні властивості розроблених матеріалів визначались згідно діючих ДСТУ та міжнародних стандартів *ISO*. Обробка експериментальних даних та оптимізація складів кальційбарійвмісних цементів виконано із застосуванням методів математичної статистики із залученням програмних пакетів *Microsoft Office Excel*.

Наукова новизна отриманих результатів. На підставі теоретичних та експериментальних досліджень здобувачем вперше:

– теоретично обґрунтовано фізико-хімічні засади одержання спеціальних цементів на основі фазових композицій, що обумовлюють отримання в'язучих матеріалів з заданим комплексом експлуатаційних властивостей, які базуються на переважному термодинамічно вигідному співіснуванні заданих комбінацій фаз у субсолідусній будові підсистем багатокomпонентної оксидної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$;

– запропоновано концепцію розрахунку стандартних ентальпій утворення складних оксидних неорганічних сполук, що враховує середню грам-атомну ентальпію утворення сполук даного класу, та дозволяє оцінювати стандартні теплоти утворення потрібних сполук;

– розраховано вихідні термодинамічні константи, що відсутні у довідковій літературі, та систематизовано базу термодинамічних даних сполук, які входять до складу системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$;

– уточнено субсолідусну будову трикомпонентних систем $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та встановлено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, що дозволило виявити стабільні комбінації фаз, які є основою для синтезу спеціальних цементів із заданим комплексом експлуатаційних властивостей, надано геометро-топологічну характеристику досліджених систем та їх фаз;

– визначено особливості процесів фазоутворення у сировинних сумішах, які містять CaCO_3 , BaCO_3 та SiO_2 або Al_2O_3 , при синтезі кальційбарійвмісних клінкерів. Виявлено, що взаємодія складових сировинних сумішей носить переважно дифузійний характер, а процеси клінкероутворення задовільно описуються рівнянням Гінстлінга – Броунштейна, а також визначено енергію активації процесу. З'ясовано, що первинним продуктом синтезу, що утворюється в сумішах на основі вуглекислих кальцію і барію, а також оксиду кремнію, які прийнято базовими для отримання барійвмісного портландцементу, є полікомпонентний ортосилікат $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, а в базових сумішах для отримання барійвмісного глиноземного цементу, що містять вуглекислі кальцій і барій, а також оксид алюмінію – моноалюмінат барію;

– досліджено клінкери синтезованих цементів та встановлено, що їх розрахунковий фазовий склад відповідає експериментально отриманим складам. Виявлено, що у клінкері барійвмісного портландцементу утворюються кристали змішаних барійкальцієвих силікатів $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, серед яких переважають дві фази твердих розчинів – $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ ($\text{Ba}_{1,25}\text{Ca}_{0,75}\text{SiO}_4$) та $\text{Ba}_{1,1}\text{Ca}_{0,9}\text{SiO}_4$, що цементуються плівками браунміллериту, який містить у невеликій кількості алюмінати кальцію в твердому розчині. Встановлено, що при випалі барійвмісного портландцементного клінкеру з високим вмістом оксиду барію (вище 50 мас. %) останній входить до складу тільки силікатних фаз;

– досліджено фазовий склад гідратованих кальційбарійвмісних цементів. Встановлено, що основними продуктами гідратації потрійної сполуки $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ є гідросилікат барію $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ та октогідрат барію $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Виявлено, що саме присутність $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ обумовлює високу стійкість кальційбарійсилікатних цементів та барійвмісного портландцементу до агресивної дії сульфатних та морських вод, оскільки високорозчинний гідроксид барію вступає в реакцію з сульфатами, утворюючи нерозчинну захисну плівку сульфату барію на поверхні цементного каменю.

Отримала подальший розвиток та удосконалена теорія оцінки потенційної можливості прояву в'яжучих властивостей неорганічними оксидними сполуками із залученням концепції електронегативності, яка дозволяє якісно оцінити ймовірність наявності або відсутності в'яжучих властивостей у оксидних сполук (у тому числі полікомпонентних) і обрати найсприятливіші умови для їх тверднення, а також визначити перспективність їх застосування в технології спеціальних в'яжучих матеріалів. Вперше визначено граничні значення електронегативностей щодо прояву в'яжучих властивостей германатами та галатами лужноземельних елементів. Експериментально підтверджено достовірність теоретично встановлених закономірностей прояву в'яжучих властивостей на прикладі потрійних сполук системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Практичне значення отриманих результатів для вогнетривкої, нафтогазовидобувної та атомної енергетичної промисловостей полягає у тому, що на основі проведених досліджень будови складових системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ оптимізовано області складів, придатних для отримання поліфункціональних в'яжучих матеріалів. Розроблено склади спеціальних кальційбарійвмісних цементів, які в залежності від фазового складу характеризуються наступними властивостями:

- кальційбарійвмісні силікатні цементи (СBS-цементи) та барійвмісні портландцементи (БПЦ) є гідралічними в'язучими з нормальним водоцементним відношенням 0,34 - 0,45; нормально тужавіючими – (початок тужавіння від 1 год. 40 хв. до 2 год., кінець – від 3 год. 20 хв. до 3 год. 25 хв.); швидкотверднучими – міцність при стиску у віці 3 діб тверднення досягає 48 МПа; високоміцними – у віці 28 діб тверднення міцність при стиску досягає 60 МПа, а міцність на вигин – 6,8 МПа; високосульфатостійкими – коефіцієнт сульфатостійкості до 1,31; радіаційностійкими – коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання до 203 см²/г; жаростійкість досягає 1530 °С; температура початку деформації під навантаженням – 1410 °С;

- кальційбарійвмісні алюмінатні цементи (СВА-цементи) є в'язучими повітряного тверднення з нормальним водоцементним відношенням 0,25 - 0,42; швидко тужавіючими (початок тужавіння від 25 хв. до 55 хв., кінець – від 1 год. 20 хв. до 1 год. 55 хв.); швидкотверднучими – міцність при стиску у віці 3 діб тверднення досягає 42 МПа; високоміцними – у віці 28 діб тверднення міцність при стиску досягає 64 МПа; радіаційностійкими – коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання до 206 см²/г; вогнетривкість досягає 1700 °С;

- кальційбарієві феритні та алюмоферитні цементи (СВФ- та СВАФ-цементи) є в'язучими повітряного тверднення з низьким водоцементним відношенням 0,20 – 0,28; швидко тужавіючими (початок тужавіння 7 хв. – 1 год. 30 хв., кінець – 12 хв. – 1 год. 45 хв.); швидкотверднучими – міцність при стиску у віці 3 діб тверднення досягає до 81 МПа; високоміцними – у віці 28 діб тверднення міцність при стиску досягає до 87 МПа; радіаційностійкими – коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання до 223 см²/г.

Вперше показано можливість застосування методики розрахунку чотирикомпонентної сировинної суміші С.Д. Огорокова для отримання барійвмісного портландцементу на основі сировини ПрАТ «Кривий Ріг Цемент» (Дніпропетровська обл.). Доведено можливість одержання спеціальних глиноземних цементів з використанням сировини «ЮГцемент» філії ПрАТ «Дікергофф Цемент Україна» (Миколаївська обл.) та бокситової сировини різних родовищ, що використовується для отримання глинозему на ТОВ «Миколаївський глиноземний завод».

Розроблено ресурсозберігаючу технологію одержання SBS- та СВА-цементів з використанням відходів хімічної промисловості. Підготовлено технічну документацію на випуск дослідно-промислової партії радіаційностійкого жаростійкого цементу і в умовах ТОВ «Запоріжспецогнеупор» (м. Запоріжжя) виготовлено та досліджено партії радіаційностійких жаростійких цементів та бетонів на їх основі. Також в умовах НВП «Спецкераміка» (м. Рубіжне, Луганська обл.) випробувано жертвні матеріали для багатошарового покриття елемента конструкції системи пасивного захисту об'єктів атомної енергетики. Тампонажні розчини на основі кальційбарійвмісного цементу з позитивним результатом апробовано в умовах БКП «Моноліт» (м. Костянтинівка, Донецька обл.). Експериментальна партія швидкотверднучого барійвмісного цементу, який може застосовуватися як напівфабрикат для пломбувальних ендодонтичних рентгеноконтрастних матеріалів, апробована в умовах ВАТ «Лабо-

раторія «Стома-технологія» (м. Харків). Технічна новизна розробок захищена 2 патентами України.

Теоретичні та практичні результати, отримані при виконанні досліджень, впроваджено у практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» (спеціальність 161.04 – «Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів»). Запропоновані в дисертаційній роботі теоретичні розробки використано у навчальному посібнику «Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах» у 2-х ч., в Ч. 2 «Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ» (2015 р.) та в практикумі «В'язучі матеріали» з дисципліни «Загальна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

Підготовлена під керівництвом здобувача студентська наукова робота, виконана в межах дисертаційної тематики і присвячена розробці жертовних в'язучих матеріалів, посіла I місце та отримала спеціальну нагороду «Multidimension Award» на 24-му Міжнародному конкурсі студентів інженерних спеціальностей ICAMES-2019 у Босфорському університеті (м. Стамбул, Туреччина).

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; розробка концепції розрахунку стандартних ентальпій утворення складних оксидних неорганічних сполук; систематизація бази термодинамічних даних сполук системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; систематизація даних про субсолідусну будову підсистем багатокомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; проведення термодинамічного і геометро-топологічного аналізу багатокомпонентних систем та обґрунтування теоретичної концепції оцінки ймовірності прояву в'язучих властивостей неорганічними оксидними сполуками; дослідження особливостей механізму фазоутворення кальційбарійвмісних клінкерів і визначення продуктів гідратації спеціальних цементів; розробка ресурсозберігаючої технології одержання спеціальних цементів на основі відходів промисловості; формулювання висновків; впровадження результатів роботи в промисловість та навчальний процес.

Апробація результатів дисертації. Загальні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на: Міжнародних науково-технічних конференціях «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості» (м. Харків, 2000 – 2004, 2006 – 2012, 2014, 2015 рр.); II Міжнародному симпозиумі «Cement and Concrete Technology in the 2000 s» (м. Стамбул, Туреччина, 2000 р.); Міжнародних конгресах з хімічної технології CHISA (м. Прага, Чехія, 2002, 2004 рр.); Міжнародному конгресі з будівельних матеріалів «Ibausil» (м. Веймар, Німеччина, 2003 р.); Міжнародному конгресі «Сучасні технології в промисловості будівельних матеріалів та будіндустрії» (м. Белгород, Росія, 2003 р.); II Семінарі-нараді вчених, викладачів, провідних спеціалістів та молодих дослідників «Кераміка та вогнетриви: перспективні рішення і нанотехнології» (м. Белгород, Росія, 2009 р.); наукових конференціях «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2011, 2013 рр.); Всеукраїнських науково-практичних конференціях з цивільного захисту, пожежної та техногенної безпеки (м. Харків, 2015, 2018, 2019 рр.); Українських нау-

ково-технічних конференціях з міжнародною участю «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Дніпро, 2011, 2018, 2020 рр.); XVI Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» (м. Харків, 2020 р.), а також на науково-методичному семінарі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (2020 р.).

Публікації. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковані в 71 науковій праці, з них: 38 статей (з них 30 – у наукових фахових виданнях України, 5 – у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз; 1 – у зарубіжних періодичних спеціалізованих виданнях); 2 патенти України; 31 – у матеріалах конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 478 сторінок; з них 72 рисунки по тексту; 80 рисунків на 76 сторінках; 70 таблиць по тексту; 45 таблиць на 39 сторінках; список використаних джерел інформації із 394 найменувань на 41 сторінках; 17 додатків на 57 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 спеціальних поліфункціональних цементів.

Проаналізовано сучасні тенденції застосування спеціальних цементів у світовій практиці та визначено перспективні напрямки використання спеціальних в'язучих в таких складних технологічних системах, як атомні енергетичні установки, нафто- та газовидобувні свердловини, гідротехнічні морські споруди, металургійні виробництва.

Наведено особливості процесів, що відбуваються при використанні таких матеріалів, узагальнено основні вимоги, що висувуються до їх властивостей, та визначено основні принципи формування високих експлуатаційних характеристик виробів на їх основі. Розглянуто основні різновиди, переваги та недоліки спеціальних неорганічних в'язучих матеріалів, які застосовуються в сучасній техніці, а саме, захисних радіаційностійких в'язучих, жертвних матеріалів для пасивних систем захисту АЕС, тампонажних цементів, стійких до дії сульфатних та морських вод, а також металургійних в'язучих для безвипального грудкування залізородної сировини.

Внаслідок здійсненого аналізу обґрунтовано концептуальну можливість отримання спеціальних поліфункціональних в'язучих шляхом введення до традиційних портланд- та глиноземного цементів оксиду барію, що надасть таким матеріалам низку цінних спеціальних властивостей і суттєво розширить області їх застосування.

Аналіз науково-технічної літератури стосовно особливостей будови багатоконпонентних систем, що містять силікати, алюмінати, ферити та алюмоферити кальцію і барію, виявив їх недостатню вивченість як вітчизняними, так і зарубіжними

вченими. Відзначено, що існують вельми суперечливі відомості щодо існування в даних системах низки бінарних та потрійних сполук, відсутні відомості щодо їх фізико-хімічних, гідравлічних та технічних властивостей, а також вихідних термодинамічних констант, що ускладнює визначення повної субсолідусної будови багатокомпонентних кальційбарійвмісних оксидних систем, і, як наслідок, унеможливило розробку на їх основі в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення із заданим фазовим складом.

Таким чином, виявлено, що перспективним напрямком є створення фізико-хімічних засад одержання спеціальних цементів з високою міцністю, жаро- та вогнетривкістю, сульфатостійкістю, стійкістю до дії жорсткого іонізуючого випромінювання на основі силікатів, алюмінатів, феритів і алюмоферитів кальцію та барію.

У **другому розділі** наведено характеристику вихідних сировинних матеріалів; визначено вибір методик експериментальних досліджень; надано опис розрахункових методів, використаних у дисертаційній роботі.

При дослідженні підсистем багатокомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ і розробці складів спеціальних цементів поліфункціонального призначення використовувалися такі сировинні матеріали: вуглекислий кальцій технічний (ГОСТ 4530-76); вуглекислий барій технічний (ГОСТ 2149-75); кремній (IV) оксид марки ЧДА (ГОСТ 9428-73); алюміній оксид марки ЧДА (ТУ 6-09-426-75); заліза (III) оксид марки ЧДА (ТУ 6-09-5346-87); крейда Шебелинського родовища (ГОСТ 12085-88); пісок Нововодолазького родовища (ГОСТ 22551-77); глинозем металургійний марки Г-00 (ГОСТ 30558-98); вапняк та глина Жовтокам'янського кар'єру ПрАТ «Кривий Ріг Цемент» (Дніпропетровська обл.), Новогригорівський вапняк «ЮГцемент» філії ПрАТ «Дікергофф Цемент Україна» (Миколаївська обл.) (ТУ У 27.1-14085879-001:2008); колошниковий пил (ДСТУ Б В.2.7-128:2006); бокситова сировина родовищ – Мілас (Туреччина), Кіндія (Гвінея), Ароайма (Гайана); кальційвмісні відходи водоочищення ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот» (м. Северодонецьк, Луганська обл.); барійвмісні відходи виробництва амінокапронової кислоти ДП «Завод хімічних реактивів» НТК «Інститут монокристалів» (м. Харків) (СТП 880205091.092-95), кремнійвмісні відходи виробництва помельних тіл з природного кремня ПрАТ «Слов'янський крейдовапняний завод» (м. Слов'янськ, Донецька обл.).

Вивчення субсолідусної будови підсистем багатокомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ здійснювалося із застосуванням термодинамічних, геометро-топологічних та фізико-хімічних методів аналізу. Експериментальні дослідження фазового складу та мікроструктури матеріалів проводилися 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 (сканівний електронний мікроскоп JSM-6390LV з енергодисперсійним спектрометром AZtechEnergy X-maxⁿ 50).

Фізико-механічні випробування цементу здійснювалися 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 визначалися за стандартними методиками: вогнетривкість – за ISO 528:1983; термостійкість – за ГОСТ 7875.2-94; теплопровідність – за ГОСТ 12170-85; температура початку деформації під навантаженням – за ГОСТ 4070-2000; ступінь втрати міцності – за величиною зменшення механічної міцності при підвищенні температури; термічний коефіцієнт лінійного розширення – дилатометричним методом за допомогою кварцового дилатометру ДКВ-5А; визначення коефіцієнту сульфатостійкості – за методикою В. Кінда; контракція – за методикою Ю.С. Малиніна; масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання – за методикою А. Гін'є.

Математична обробка експериментальних даних здійснювалася з використанням симплекс-ґратчастого методу планування експерименту та методів математичної статистики із залученням програмних пакетів *Microsoft Office Excel*.

Третій розділ присвячений розробці фізико-хімічних засад одержання спеціальних цементів на основі силікатів, алюмінатів, феритів і алюмоферитів кальцію та барію.

У зв'язку з відсутністю необхідних вихідних термодинамічних констант, а саме, експериментальних даних стосовно ентальпій утворення низки складних оксидних неорганічних сполук, які входять до бінарних та потрійних систем багатоконпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, що обмежує можливість надання повної термодинамічної характеристики всіх процесів, які відбуваються в системі, в роботі запропоновано концепцію розрахунку стандартних ентальпій утворення. Дана концепція враховує середню грам-атомну ентальпію утворення бінарних сполук досліджуваної подвійної або потрійної оксидної системи. Встановлено, що для однотипних сполук відношення суми грам-атомних ентальпій утворення сполук даного класу $\Delta H_{298\text{спол.}}^0$ до суми атомів, що складають дані сполуки $N_{\text{спол.}}$, є сталою величиною:

$$\bar{n}_{\text{гр.-ат.}} = \frac{\sum \Delta H_{298\text{спол.}}^0}{\sum N_{\text{спол.}}} = \text{const} \quad (1)$$

Для визначення невідомої ентальпії утворення сполуки, якщо відомий її склад, необхідно вирішити зворотну задачу:

$$\Delta H_{298\text{спол.}}^0 = \bar{n}_{\text{гр.-ат.}} \cdot N_{\text{спол.}} \quad (2)$$

Найсуттєвіша відміна запропонованої концепції від інших полягає в тому, що за її допомогою можна розраховувати ентальпії утворення потрійних сполук системи. У цьому випадку $\bar{n}_{\text{гр.-ат.}}$ визначається як відношення суми ентальпій утворення всіх бінарних сполук системи, ΔH_{298}^0 яких визначено експериментально, до кількості атомів, що складають дані сполуки.

Виявлено, що запропонована концепція розрахунку у порівнянні з відомими методами не вимагає графічного зображення, знання додаткової, зазвичай невідомої, інформації та складного математичного апарату, має високу збіжність експериментальних та розрахункових значень (відносне відхилення між ними перебуває в межах 0,1–1,36 %), дозволяє розраховувати ентальпії утворення потрійних сполук.

Для проведення теоретичних досліджень перебігу фізико-хімічних процесів в системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ за допомогою термодинамічного аналізу розраховано термодинамічні константи, які відсутні в довідковій літературі, та систематизовано базу термодинамічних даних сполук системи. Виконано термодинамічні розрахунки ймовірності протікання обмінних взаємодій, що обумовлюють наявність коннод в багатокомпонентних системах, які містять силікати, алюмінати, ферити та алюмоферити кальцію і барію, що слугувало підґрунтям для синтезу на основі співіснуючих фаз нових різновидів спеціальних цементів з комплексом заданих експлуатаційних характеристик.

Базовими системами, що відповідають традиційним портландцементному або глиноземному клінкерам, в яких частина оксиду кальцію заміщена оксидом барію, обрано системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, а також бралися до розгляду системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, оскільки в літературі є доволі суперечливі відомості стосовно існування в них низки потрійних сполук. За допомогою термодинамічного та геометричного методів аналізу фізико-хімічних систем, а також експериментальної перевірки співіснування фаз досліджено субсолідусну будову обраних систем шляхом розбиття на елементарні політопи (рис. 1) та надано повну геометро-топологічну характеристику систем (побудовано топологічні графи взаємозв'язку елементарних політопів, розраховано площини або об'єми елементарних політопів, довжини коннод, надано геометро-топологічну характеристику фаз).

Теоретично та експериментально підтверджено існування в системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ трьох потрійних сполук – полікомпонентного ортосилікату складу $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ і двох потрійних метасилікатів $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ та $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{SiO}_3$, причому в літературі є відомості стосовно отримання сполуки $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{SiO}_3$ шляхом твердофазового синтезу при температурі 1100°C , яка вказується як верхня температурна границя її стабільності, тоді як виконаними дослідженнями доведено можливість її синтезу при температурі 1150°C , що свідчить про те, що її верхня температурна границя стабільності в системі, принаймні, на 50°C вище. Оскільки наступні дослідження системи здійснювалися при температурах значно перевищуючих температурну границю стабільності сполуки $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{SiO}_3$, то в подальшому вона не враховувалася. Уточнено будову трикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ в області субсолідусу (рис. 1а) і виявлено, що система розбивається на 16 елементарних трикутників, проведено аналіз системи і визначено, що склади конноди $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ є найбільш перспективними з погляду одержання високоміцних захисних, жаро- та сульфатостійких кальційбарійвмісних цементів (CBS-цементів) та барійвмісних портландцементів (БПЦ). Потрійна сполука $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, яка перебуває на даній конноді характеризується однією з найбільших ймовірностей існування в системі (0,1438 %) і, як наслідок, має в ній значну область стабільності.

Базуючись на результатах термодинамічних розрахунків та експериментальних досліджень спростовано існування в системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ потрійної сполуки $\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$ та підтверджено існування двох потрійних сполук – $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ та $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$, причому виявлено, що сполука $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ існує в системі принаймні до температури 1400°C , на відміну від даних попередніх дослідників, які вказували на температуру 1250°C як на верхню температурну границю її існування. Здійснено

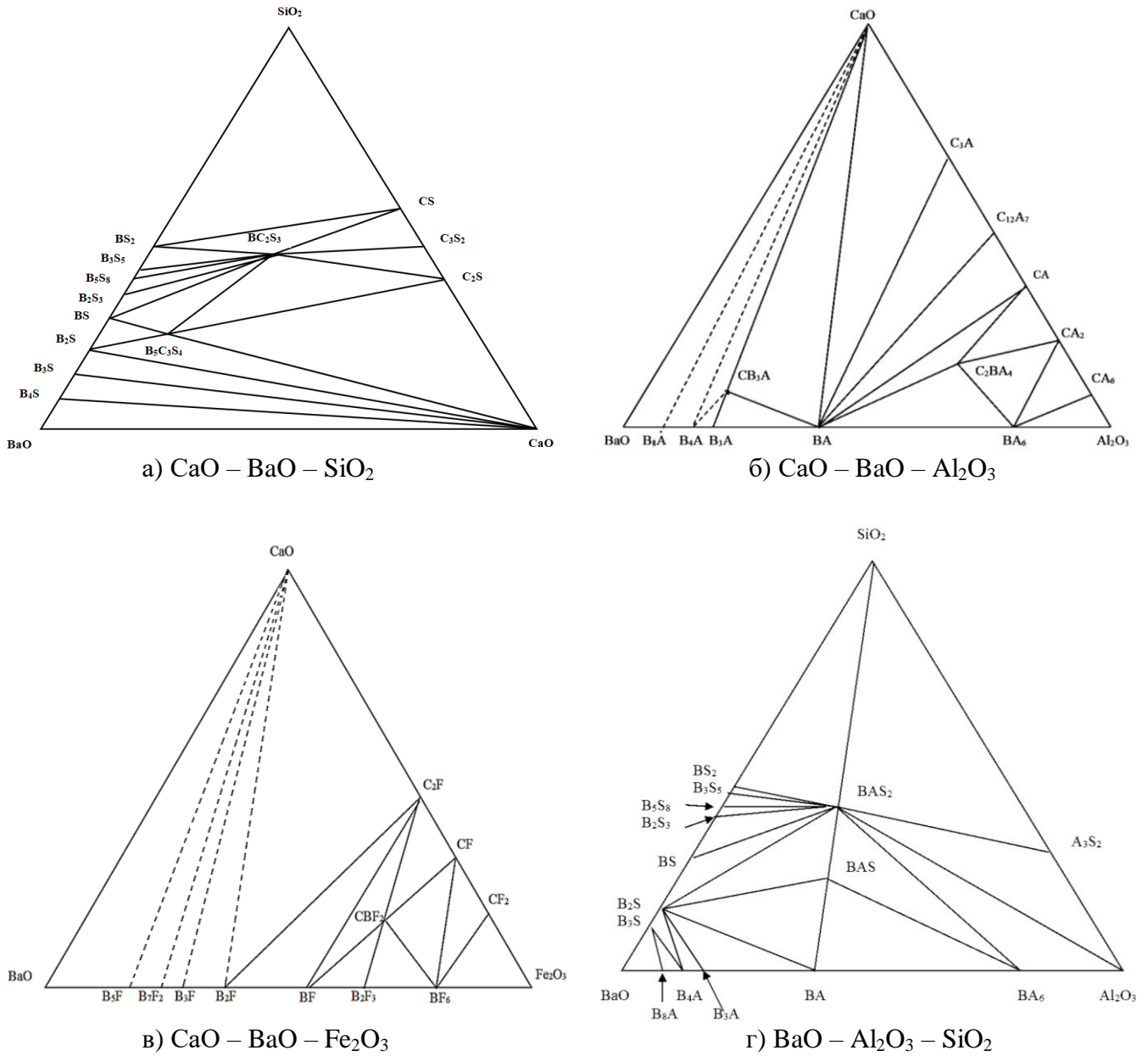
повну триангуляцію системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1б) та встановлено, що система розбивається на 15 елементарних трикутників та визначено перспективну область, яка обмежена сполуками BaAl_2O_4 , CaAl_2O_4 та $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$, оскільки цей елементарний трикутник містить моноалюмінат барію, який характеризується найбільшою ймовірністю існування в системі (0,235 %), що обумовлює стабільність отримання композицій за його участі та надає технологічні переваги при синтезі високоміцних радіаційностійких вогнетривких кальційбарієвих алюмінатних цементів (СВА-цементи).

Внаслідок проведених досліджень підтверджено існування в системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ потрібної сполуки $\text{CaBaFe}_4\text{O}_8$ та конноди $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, а також вивчено високобарієву область системи, що дозволило здійснити її повну триангуляцію. Виявлено, що система розділяється на 13 елементарних трикутників (рис. 1в), а проведений аналіз її будови встановив перспективність складів конноди $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ для одержання нових спеціальних високозалістистих цементів (СВФ-цементи), які можуть застосовуватися для радіаційного захисту, а також безвипального грудкування залізородних катанців.

В літературі є дані щодо існування в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ трьох барієвих алюмосилікатів, і якщо існування цельзіану $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ підтверджено багатьма дослідженнями і його присутність в системі не викликає сумнівів, то існування барієвих алюмосилікатів складу $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ та $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ є дискусійним. Слід зауважити, що хімічні склади та дифракційні відбиття обох сполук дуже близькі, а самі сполуки розташовані безпосередньо на конноді $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$. При багатостадійному випалі сполук на рентгенограмах зафіксовано присутність в продуктах синтезу тільки цельзіану, монобарієвого алюмосилікату та моноалюмінату барію з незначною різницею в інтенсивностях відповідних дифракційних максимумів. На мікрофотографії зразку складу $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ (рис. 2а) спостерігаються коротко-призматичні неправильні кристали $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ та гексагональні кристали BaAl_2O_4 , а на рис. 2б наведено штрих-рентгенограму спеку відповідного складу. Вочевидь, мова йдеться про одну й ту саму сполуку, яка співіснує з цельзіаном і моноалюмінатом барію. Окрім того, сполуку $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ віднедавна виключено з баз рентгенографічних даних як непідтверджену, тому при триангуляції системи її не слід враховувати, і, як наслідок, переглянуто субсолідусну будову системи. Отже, виявлено, що система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ розбивається на 18 елементарних трикутників (рис. 1г).

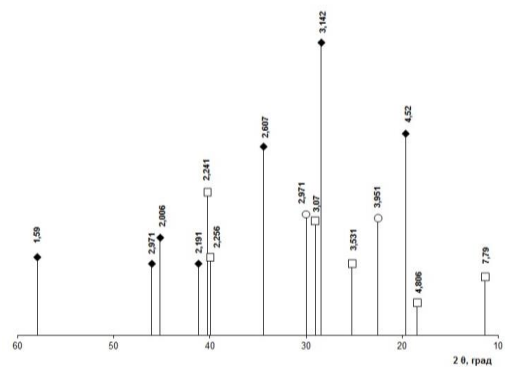
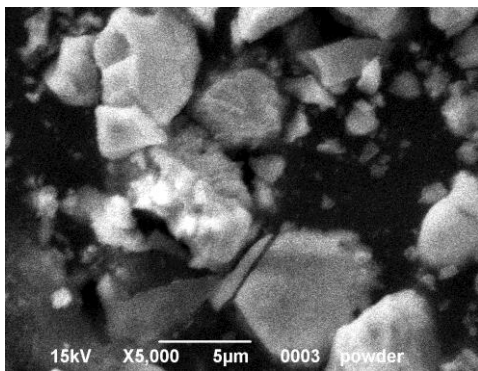
Слід зазначити, що усі розглянуті потрібні системи підпорядковуються правилу Курнакова.

В результати здійсненого комплексу взаємодоповнюючих теоретичних та експериментальних досліджень перевірено твердження стосовно можливості існування в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ сполуки $\text{Ba}_2\text{AlFeO}_5$ – барієвого аналогу браунміллериту, одного з найголовніших мінералів портландцементного клінкеру. Беручи до уваги отримані результати, можна зробити наступний висновок: при проектуванні нових складів барійвмісних портланд- та глиноземних цементів не слід враховувати таку сполуку як барієвий браунміллерит, існування якої є сумнівним і не підтверджується, як виконаними дослідженнями, так і роботами інших науковців.



----- конноди, встановлені за результатами досліджень

Рисунок 1 – Субсолідусна будова потрійних систем



◆ - BaAl₂O₄; □ - BaAl₂SiO₆; ○ - BaAl₂Si₂O₈

а) мікрофотографія спеку

б) штрих-рентгенограма спеку

Рисунок 2 – Дослідження складу Ba₃Al₆Si₂O₁₆ (t_{вип} = 1450 °C, τ = 3 год.)

В літературі відсутні дані щодо субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, яка важлива для технології нового класу функціональних матеріалів – жертвних в'язучих матеріалів та глиноземних цементів на основі низькосортних залізовмісних бокситів. В результаті теоретичних та експериментальних досліджень співіснуючих фазових комбінацій виявлено 8 коннод, що проходять у внутрішньому просторі концентраційного тетраедру та здійснено повну тетраедрацію системи (рис. 3). Встановлено, що система розбивається на 33 елементарні тетраедри, а найбільший інтерес для створення жертвних в'язучих матеріалів – кальційбарійвмісних алюмоферитних цементів (СВАФ-цементи) – становлять склади коннод $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ та $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, а також потрібних комбінацій фаз $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ та $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

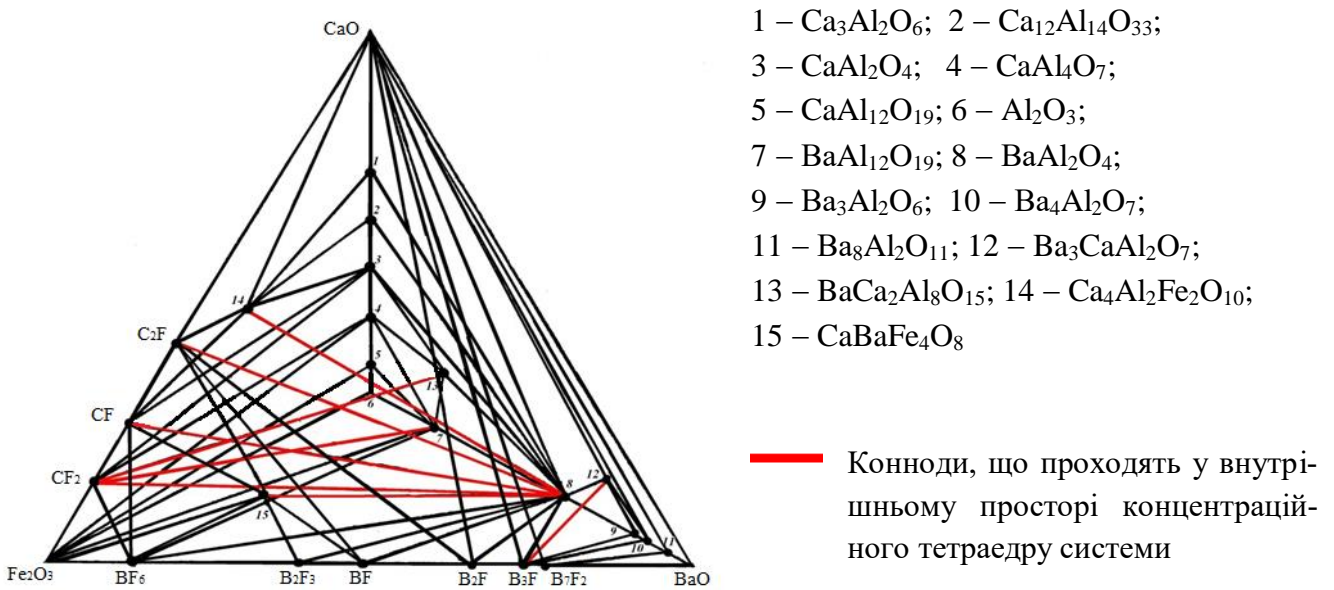


Рисунок 3 – Субсолідусна будова чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Оскільки припускається, що спеціальні захисні, тампонажні або жертвні цементы, отримані на основі обраних композицій системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, будуть застосовуватися за умов підвищених температур, здійснено оцінку максимально можливих температурних умов їх експлуатації шляхом розрахунку температур та складів евтектик в бінарних та потрібних перерізах системи, яка підтвердила їх придатність для отримання жаростійких в'язучих матеріалів.

Для виявлення закономірності прояву в'язучих властивостей оксидними сполуками досліджених систем розвинуто та удосконалено теорію Н.Ф. Федорова, яка застосовує концепцію електронегативності (ЕН). Значення електронегативності сполуки ($\text{EN}_{\text{спол.}}$) розраховувалося як середнє геометричне з ЕН елементів, що складають дану сполуку. Зіставлення значень відносної електронегативності ($\text{EN}_{\text{відн.}}$) сполук, що отримано діленням $\text{EN}_{\text{спол.}}$ на електронегативність води ($\text{EN}_{\text{H}_2\text{O}}$), з наявністю в'язучих властивостей і умовами їх прояву дозволило висловити припущення, що в'язучі властивості проявляються лише у тих сполук, значення $\text{EN}_{\text{відн.}}$ яких знаходяться у певному інтервалі. Залежно від величини $\text{EN}_{\text{відн.}}$ Н.Ф. Федоров розділив вивчені сполуки на 3 групи: 1) сполуки, що не утворюють цементного каменю внаслідок занадто інтенсивної взаємодії з водою; 2) сполуки, що проявляють в'язучі

властивості; 3) сполуки, що не тверднуть внаслідок малої реакційної здатності по відношенню до води. Однак, при аналізі розрахунків, виконаних Н.Ф. Федоровим, виявлено чисельні неточності, які вимагають виправлення і необхідності корегування значень $EN_{\text{спол.}}$ та інтервалу $EN_{\text{відн.}}$, в якому проявляються в'язучі властивості, окрім того в літературі відсутні дані стосовно сполук, що виявлені в останні роки і мають значення для хімії спеціальних в'язучих. Зважаючи на усі зазначені факти, із застосуванням концепції електронегативності розраховано значення $EN_{\text{спол.}}$ для 170 сполук (силікатів, германатів, станатів, плюмбатів, титанатів, алюмінатів, галатів, феритів і цирконатів лужних та лужноземельних елементів) з метою уточнення граничних меж $EN_{\text{відн.}}$, в яких вони проявляють в'язучі властивості, а також вибору найбільш ефективних умов для їх тверднення. Уточнені в результаті розрахунків границі значень $EN_{\text{відн.}}$, що дозволяють орієнтовно судити про наявність в'язучих властивостей у сполук типу силікатів і алюмінатів наведено в табл. 1.

Таблиця 1 - Границі значень EN та умови тверднення, в яких проявляються в'язучі властивості складних неорганічних оксидних сполук

Сполуки	Розраховано автором				За Федоровим			
	Нормальні умови		Гідротермальні умови		Нормальні умови		Гідротермальні умови	
	$EN_{\text{спол.}}$	$EN_{\text{відн.}}$	$EN_{\text{спол.}}$	$EN_{\text{відн.}}$	$EN_{\text{спол.}}$	$EN_{\text{відн.}}$	$EN_{\text{спол.}}$	$EN_{\text{відн.}}$
Силікати	2,80- 3,22	0,69- 0,80	2,97- 3,39	0,74- 0,84	2,73- 3,00	0,68- 0,74	3,31- 3,38	0,82- 0,83
Германати	2,90- 3,41	0,72- 0,85	2,90- 3,62	0,72- 0,90	–	–	–	–
Станати	3,04- 3,44	0,75- 0,85	3,20- 3,51	0,79- 0,87	2,87- 3,31	0,71- 0,82	3,00- 3,29	0,74- 0,81
Плюмбати	3,11- 3,63	0,77- 0,90	3,27- 3,63	0,81- 0,90	2,87- 3,27	0,70- 0,81	2,97- 3,27	0,73- 0,81
Титанати	2,76- 3,16	0,68- 0,77	2,90- 3,47	0,72- 0,86	2,75- 2,90	0,68- 0,72	–	–
Алюмінати	2,77- 3,32	0,69- 0,82	–	–	2,76- 3,01	0,68- 0,74	–	–
Галати	3,00- 3,94	0,74- 0,98	–	–	–	–	–	–
Ферити	3,00- 3,40	0,74- 0,84	–	–	–	–	–	–

Виявлено, що не утворюють міцного цементного каменя сполуки, що характеризуються малими значеннями $EN_{\text{відн.}}$ – до 0,72 (внаслідок занадто інтенсивної взаємодії з водою) та сполуки з $EN_{\text{відн.}}$ більше 0,90 (через малу реакційну здатність стосовно води). При зіставленні значень $EN_{\text{відн.}}$ з умовами прояву в'язучих властивостей видно, що сполуки, які характеризуються високими значеннями $EN_{\text{відн.}}$ проявляють в'язучі властивості тільки при автоклавній обробці. Для сполук, що мають $EN_{\text{відн.}} < 0,80$, автоклавна обробка не є ефективною, а для сполук з $EN_{\text{відн.}} < 0,77$ – навіть шкідлива, оскільки вони втрачають в'язучі властивості.

Отримані результати сприятимуть вивченню в'язучих властивостей складних оксидних сполук, які містять як змішані катіони, так і складні комплексні аніони, що дозволить значно розширити та урізноманітнити базу сполук, що можуть ефективно

застосовуватися в технології спеціальних цементів. Вочевидь, що E_N не може бути єдиним критерієм для оцінки можливості прояву в'язучих властивостей, але при розробці теоретичного підґрунтя для прогнозування поведінки різних оксидних сполук при взаємодії з водою його необхідно обов'язково враховувати.

Під час вивчення окремих складових системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, а саме, трикомпонентних систем, досліджено і підтверджено існування низки потрійних сполук про наявність або відсутність в'язучих властивостей яких не має відомостей в літературі. Слід зазначити, що серед них є такі, що знаходяться в областях складів, які потенційно можуть бути основою для створення нових спеціальних в'язучих матеріалів. Для прогнозування характеру взаємодії сполук з водою із залученням запропонованої концепції здійснено оцінку реакційної здатності по відношенню до води потрійних сполук та трикомпонентних композицій системи з наступною експериментальною перевіркою отриманих результатів.

Співставлення результатів розрахунку з визначеними границями прояву в'язучих властивостей показало, що сполука $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ ($E_{N_{\text{вiдн.}}} = 0,75$) твердне за нормальних умов і автоклавна обробка для неї не є ефективною, сполука $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ($E_{N_{\text{вiдн.}}} = 0,83$) може проявляти слабкі в'язучі властивості тільки за гідротермальних умов, які пришвидшують процеси тверднення, в'язучі властивості можуть проявляти композиція $\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$ ($E_{N_{\text{вiдн.}}} = 0,78$) та сполука $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ ($E_{N_{\text{вiдн.}}} = 0,80$), а потрійна сполука $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ ($E_{N_{\text{вiдн.}}} = 0,68$) занадто активно взаємодіє з водою, і, як наслідок, не утворює міцного цементного каменя, усі барієві алюмосилікати проявляють в'язучі властивості лише за умов гідротермального тверднення – $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($E_{N_{\text{вiдн.}}} = 0,88$), $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ ($E_{N_{\text{вiдн.}}} = 0,86$), $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ ($E_{N_{\text{вiдн.}}} = 0,82$), а потрійна сполука $\text{CaBaFe}_4\text{O}_8$ ($E_{N_{\text{спол.}}} = 0,91$) не утворює цементного каменя через малу реакційну здатність до води. Результати фізико-механічних випробувань синтезованих потрійних сполук та композицій підтвердили, що отримані експериментальні дані повністю узгоджуються з результатами теоретичних розрахунків.

Таким чином, розвинуто та удосконалено теоретичну концепцію, яка дозволяє якісно оцінити ймовірність наявності або відсутності в'язучих властивостей у оксидних сполук (у тому числі полікомпонентних) та обрати найсприятливіші умови для їх тверднення, а також визначити перспективність їх застосування в технології спеціальних в'язучих матеріалів. Розробка теорії, що пояснює наявність в'язучих властивостей у сполук певного класу, дозволила обрати шляхи управління процесом тверднення в'язучих матеріалів та створити наукові передумови для синтезу нових матеріалів зі спеціальними властивостями.

Четвертий розділ присвячений оптимізації складів спеціальних кальційбарійвмісних цементів і дослідженню їх фізико-механічних та технічних властивостей. В залежності від базової оксидної системи, заданого фазового складу та напрямку функціонального призначення кальційбарійвмісні цементи поділено на три групи: силікатні (у тому числі барійвмісний портландцемент), алюмінатні (глиноземні) та залізовмісні. Таке поділення дозволило спрямувати дослідження на синтез та оптимізацію складів з певним комплексом властивостей в залежності від запланованого напрямку їх застосування.

Для синтезу спеціальних жаростійких кальційбарійвмісних силікатних цементів (CBS-цементи) з високим ступенем захисту від гама-випромінювання та дії сульфатних вод обрано бінарний переріз $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ba}_2\text{SiO}_4$ потрійної системи CaO-BaO-SiO_2 . Встановлено, що CBS-цементи є гідравлічними в'язучими з нормальним водоцементним відношенням 0,34 – 0,45; нормально тужавіючими – (початок тужавіння від 1 год. 40 хв. до 2 год., кінець – від 3 год. 20 хв. до 3 год. 25 хв.); швидкоотверднувачими – міцність при стиску у віці 3 діб тверднення досягає 48 МПа; високоміцними – у віці 28 діб тверднення міцність при стиску досягає 60 МПа, а міцність на згин – 6,8 МПа; високосульфатостійкими – коефіцієнт сульфатостійкості до 1,31; радіаційностійкими – масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання до 203 $\text{см}^2/\text{г}$; жаростійкість – 1530 °С; температура початку деформації під навантаженням – 1410 °С.

Беручи до уваги літературні дані та результати здійснених досліджень при складанні сировинних сумішей для синтезу клінкерів БПЦ враховано наступні особливості: 1) трикальцієвий силікат у присутності BaO розкладається з утворенням вільного оксиду кальцію та твердих розчинів на основі двохкальцієвого силікату; 2) ортосилікат кальцію Ca_2SiO_4 не співіснує з ортосилікатом барію Ba_2SiO_4 , між ними існує полікомпонентний ортосилікат складу $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ (в області концентрацій 49,4 – 75,7 мол. % Ba_2SiO_4), тому усі склади БПЦ необхідно проектувати з урахуванням даної сполуки. Склади сировинних сумішей розраховано на отримання в БПЦ потрійної сполуки $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, причому запропоновано два підходи до розрахунку – склад БПЦ-1 (55 мас. % BaO) обчислено з урахуванням потрійної сполуки, а склад БПЦ-2 (50 мас. %) – з урахуванням ортосилікатів кальцію та барію, оскільки потрійна сполука розташована на конноді, яка з'єднує ці дві сполуки.

Отримані БПЦ є гідравлічними в'язучими з низьким водоцементним відношенням 0,25; нормально тужавіючими (початок від 2 год. 51 хв. до 3 год. 45 хв., кінець від 5 год. 17 хв. до 7 год. 20 хв.); високоміцними – міцність при стиску сягає до 47 МПа у віці 28 діб тверднення, а міцність на згин – 5,7 МПа; сульфатостійкими – коефіцієнт сульфатостійкості до 1,2; радіаційностійкими – масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання до 217 $\text{см}^2/\text{г}$.

Для одержання спеціальних кальційбарійвмісних алюмінатних цементів (CBA-цементи) обрано склади перерізу $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ системи $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$. З метою оптимізації складів CBA-цементу було застосовано метод симплекс-гратчастого планування експерименту. За результатами отриманих експериментальних даних розраховано коефіцієнти поліномів та побудовано діаграми залежності міцності, вогнетривкості та коефіцієнту масового поглинання від складу. Виявлено, що CBA-цементи є в'язучими повітряного тверднення з нормальним водоцементним відношенням 0,25 – 0,42; швидкоотверднувачими (початок тужавіння від 25 хв. до 55 хв., кінець – від 1 год. 20 хв. до 1 год. 55 хв.); швидкоотверднувачими – міцність при стиску у віці 3 діб тверднення досягає 42 МПа; високоміцними – у віці 28 діб тверднення міцність при стиску досягає 64 МПа; радіаційностійкими – масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання до 206 $\text{см}^2/\text{г}$; вогнетривкість до 1700 °С.

Спеціальні кальційбарійвмісні феритні цементи (СВФ-цементи) синтезовано на основі бінарного перерізу $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системи $\text{CaO - BaO - Fe}_2\text{O}_3$. Визначено, що СВФ-цементи є гідравлічними в'язучими повітряного тверднення з низьким водоцементним відношенням 0,13 – 0,23; швидкотужавіючими (початок від 26 хв. до 1 год. 57 хв., кінець – від 1 год. до 3 год. 20 хв.); швидкотверднучими – границя міцності при стиску у віці 3 діб до 41,0 МПа; високоміцними – границя міцності при стиску у віці 28 діб до 52,0 МПа; радіаційностійкими – масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання до 265 $\text{см}^2/\text{г}$.

Кальційбарійвмісні алюмоферитні цементи (СВАФ-цементи), синтезовані на основі обраних бінарних та потрійних перерізів системи $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, є в'язучими повітряного тверднення з низьким водоцементним відношенням 0,20 – 0,28; швидкотужавіючими (початок тужавіння від 7 хв. до 1 год. 30 хв., кінець від 12 хв. до 1 год. 45 хв.); швидкотверднучими – міцність при стиску у віці 3 діб тверднення до 81 МПа; високоміцними – у віці 28 діб тверднення міцність при стиску до 87 МПа; радіаційностійкими – масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання до 223 $\text{см}^2/\text{г}$.

В залежності від фазового складу, комплексу визначених фізико-механічних та технічних властивостей, а також напрямків застосування, як оптимальні визначено наступні склади (табл. 2) :

Таблиця 2 – Хімічний склад та основні фізико-механічні та технічні властивості цементів оптимальних складів, синтезованих на основі композицій системи $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Шифр складу	СВС-12	БПЦ-2	СВА-4	СВА-8	СВФ-3	СВАФ-5	СВАФ-10
Хімічний склад, мас. %							
CaO	26,05	24,30	17,74	4,16	30,94	20,59	20,59
BaO	50,17	50,00	30,03	50,74	16,44	30,00	31,42
SiO ₂	23,78	19,15	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	3,50	52,23	45,10	-	20,00	10,00
Fe ₂ O ₃	-	3,05	-	-	34,24	29,41	37,99
Водоцементне відношення	0,34	0,25	0,24	0,35	0,21	0,25	0,25
Термін тужавіння, год.-хв.							
Початок	2-00	2-51	0-55	0-35	1-06	0-15	1-30
Кінець	3-25	5-17	1-45	1-30	2-30	0-25	1-45
Границя міцності зразків при стиску, МПа, у віці							
3 доби	48	28	42	36	20	51	20
7 діб	51	39	53	52	29	70	25
28 діб	59	41	64	58	47	77	33
Границя міцності на згин, МПа	6,8	5,3	-	-	-	-	-
Масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання (μ), $\text{см}^2/\text{г}$	203	207	135	183	213	202	218
Коефіцієнт сульфатостійкості (КС)	1,31	1,2	-	-	-	-	-
Вогнетривкість, °С	1530	-	1590	1610	-	-	-

- CBS-цемент – склад CBS-12 (60 мас. % Ba_2SiO_4 та 40 мас. % Ca_2SiO_4) та БПЦ-2 (вміст BaO 50 мас. %), як складові жаростійких захисних бетонів та тампонажних розчинів, стійких до дії сульфатної агресії та морських вод;

- СВА-цемент – склади СВА-8 (75 мас. % BaAl_2O_4 та 25 мас. % $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$), як в'язуче для вогнетривкого захисного бетону, та СВА-4 (50 мас. % BaAl_2O_4 та 50 мас. % CaAl_2O_4), як компонент захисного жертвовного бетону для нижнього шару конструкційного елементу «плита нижня» воронки устрою локалізації розплаву в пасивних системах захисту ядерних енергетичних установок;

- СВФ-цемент – склад СВФ-3 (75 мас. % $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ та 25 мас. % $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), як в'язуче для безвипального грудкування залізородних катанців;

- СВАФ-цемент – склади СВАФ-10 (25 мас. % BaAl_2O_4 , 50 мас. % $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, 25 мас. % $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) та СВАФ-5 (50 мас. % BaAl_2O_4 та 50 мас. % $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), що можуть застосовуватися відповідно як верхній та середній шари багат шарового покриття конструкційного елементу «плита нижня» воронки устрою локалізації розплаву в пасивних системах захисту ядерних енергетичних установок.

У **п'ятому розділі** представлено результати дослідження закономірностей процесів клінкероутворення та фазового складу клінкерів спеціальних кальційбарійвмісних цементів.

Базовими для вивчення особливостей процесів фазоутворення спеціальних барійвмісних портланд- та глиноземних цементів є відповідно CBS- та СВА-клінкери оптимальних складів, які синтезовано на основі сировинних сумішей, що містять вуглекислі кальцій і барій, а також оксид кремнію або алюмінію (в залежності від заданого фазового складу клінкеру).

Аналіз результатів експериментальних досліджень перебігу твердофазних процесів, що відбуваються в інтервалі температур 900 – 1300 °С в сировинних сумішах, які містять відповідно карбонати кальцію та барію, а також оксид кремнію, показав, що взаємодія оксидів кальцію та барію з оксидом кремнію з помітною швидкістю починається вже при 900 °С та завершується при 1200 °С, а в сумішах, які відповідно містять CaCO_3 , BaCO_3 та Al_2O_3 , взаємодія оксидів з помітною швидкістю починає відбуватися при 1000 °С і повністю завершується при 1300 °С. Виявлено, 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 дифузією компонентів у реакційну зону.

Визначено енергію активації процесу, яка дорівнює 7,56 кДж/моль для клінкеру CBS-цементу та 21,37 кДж/моль для СВА-цементу, відповідно.

Константи швидкості реакцій фазоутворення для CBS- та СВА-клінкерів мають вигляд:

$$K_{CBS} = 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-7,56/RT};$$

$$K_{CBA} = 1,995 \cdot e^{-21,37/RT}.$$

Експериментально визначено, що як первинна фаза в сировинних сумішах на основі вуглекислих кальцію і барію та оксиду кремнію, утворюється трикомпонент-

на сполука $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$, яка з підвищенням температури розкладається з утворенням ортосилікатів кальцію та барію, що добре узгоджується з результатами термодинамічних розрахунків, які вказують на термодинамічну переважність утворення потрібної сполуки $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ в порівнянні з бінарними сполуками Ca_2SiO_4 та Ba_2SiO_4 . У сировинних сумішах, що містять $CaCO_3$, $BaCO_3$ та Al_2O_3 , як первинна фаза утворюється моноалюмінат барію, а кінцевими продуктами є $BaAl_2O_4$ та $BaCa_2Al_8O_{15}$.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих клінкерів БПЦ, випалених при $1360\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4), показав наявність в них потрібної сполуки $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ та браунміллериту $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$, також на рентгенограмах спостерігається присутність дифракційних максимумів, що відносяться до невизначеної фази.

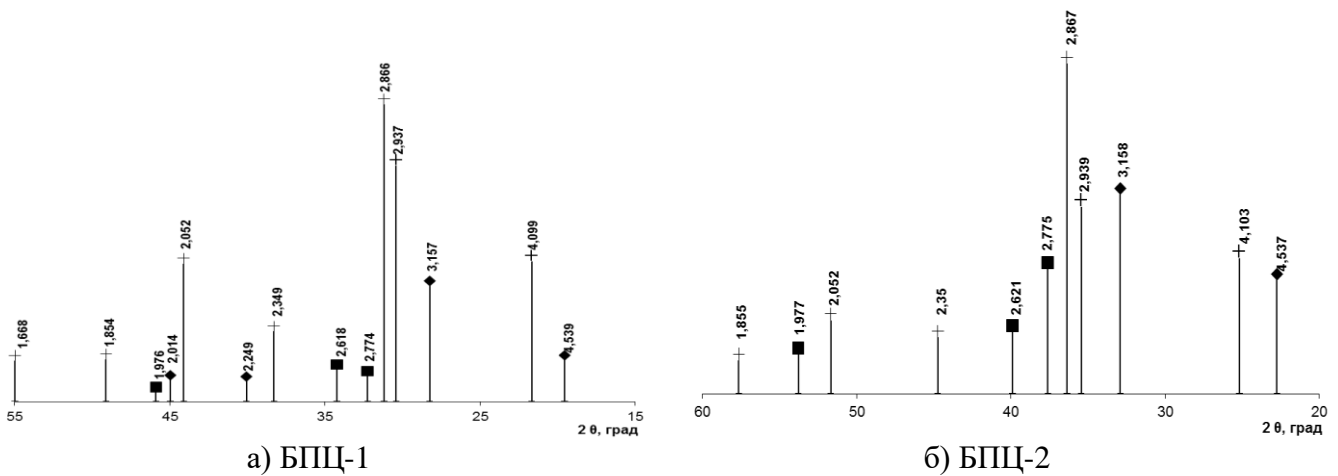


Рисунок 4 – Штрих-рентгенограми клінкерів барійвмісних портландцементів:

+ - $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$; ■ - $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$; ◆ - невизначена фаза

Оскільки у літературі є доволі суперечливі дані стосовно розподілу оксиду барію між складовими клінкеру БПЦ, а характеристики неідентифікованих дифракційних максимумів та їх інтенсивність відповідали моноалюмінату барію, то з метою уточнення результатів рентгенофазового аналізу проведено петрографічні дослідження зразків. За результатами досліджень встановлено, що клінкери БПЦ мають щільну, добре спечену, тонкозернисту структуру (рис. 5) і складаються в основному з безбарвних ізометричної, полігональної, таблитчастої (пластинчатої) форми змішаних кристалів Ba_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 , що цементуються плівками та малими зернами браунміллериту $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$, які містять у твердому розчині невелику кількість алюмінатів кальцію. По краях деяких зерен Ba_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 спостерігаються дуже малі («крапкові») виділення ($\leq 4\text{ }\mu\text{m}$), ймовірно утворені внаслідок часткового розпаду твердого розчину. В табл. 3 представлено кількісний вміст фаз клінкерів барійвмісного портландцементу, визначений внаслідок петрографічних досліджень.

Як свідчать результати петрографічного аналізу, в клінкері БПЦ переважно утворюються дві барійкальцієві силікатні фази та α - Ca_2SiO_4 з незначною кількістю Ba_2SiO_4 у твердому розчині. Враховуючи, що в мікроскопічних препаратах не виявлено присутності моноалюмінату барію, можна припустити, що дифракційні максимуми, неідентифіковані на рентгенограмах, відносяться до присутньої в клінкері у значній кількості (до 45 мас. %) барійкальцієвої силікатної фази II (ймовірно

$Ba_{1,1}Ca_{0,9}SiO_4$ або $Ba_{1,0}Ca_{1,0}SiO_4$). Однак, в літературі відсутні рентгенографічні дані, які дозволяють чітко ідентифікувати дану фазу.

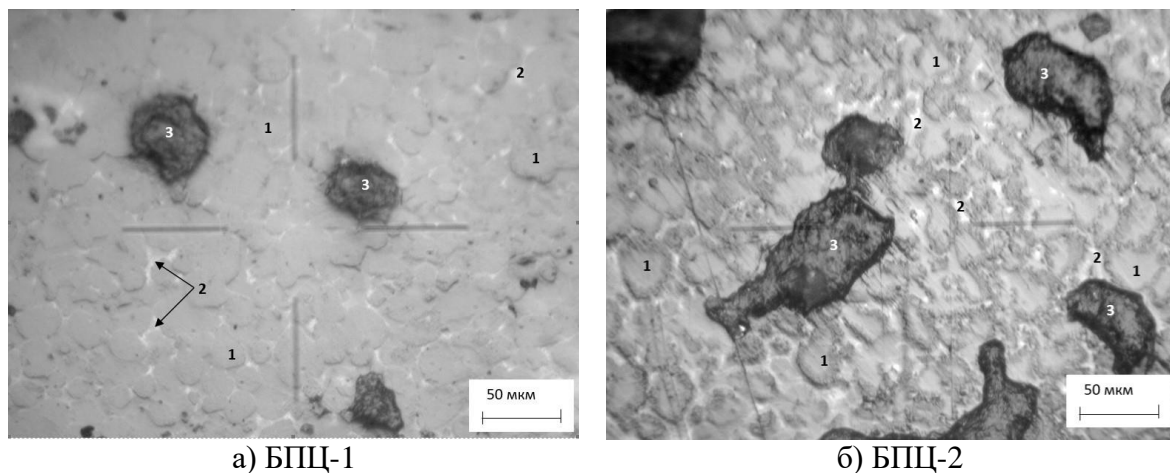


Рисунок 5 – Мікрофотографії клінкерів барійвмісних портландцементів ($\times 400$): кристали $Ba_2SiO_4-Ca_2SiO_4$ (1) у плівках браунміллериту (2), пори (3)

Таблиця 3 – Результати петрографічного аналізу кількісного вмісту фаз в клінкерах БПЦ

Зразок	Приблизний вміст, %				
	I фаза $Ba_2SiO_4-Ca_2SiO_4$ ($Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$)	II фаза $Ba_2SiO_4-Ca_2SiO_4$	III фаза $\alpha-Ca_2SiO_4$: $CaO \cdot BaO \cdot SiO_2$	Браун- міллерит	Склофаза + гідрати
БПЦ-1 55 мас. % BaO	40-50	35-45	2-4	10-12	1-2
БПЦ-2 50 мас. % BaO	40-45	35-45	5-7	10-15	1-2

Результати електронно-мікроскопічних досліджень клінкеру БПЦ (рис. б) добре узгоджуються з висновками петрографічного аналізу: через обмеженість умов зростання більшість кристалів має неправильну форму, але простежується чітка тенденція до набуття характерної гексагональної форми (така морфологія притаманна кристалом потрійної сполуки $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$, яка у кристалографічному сенсі відноситься до гексагональної сингонії), також відрізняються і розміри кристалів (рис. ба); при збільшенні роздільності (рис. бб) на зернах первинної матричної фази $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ спостерігаються характерні краплеподібні утворення, які відповідають виділенням з твердого розчину зародків новоутворень при охолодженні, зазначені проростання нової фази організують численні перемички між зернами, забезпечуючи міжфазове зростання і утворюючи структуру подібну до полісинтетичних зростків; на поверхні кристалів спостерігаються сходинки («тераси») – сліди їх гвинтового росту, утворення таких терас та багатосходинкових пірамід на поверхні кристалів спричинено внутрішньо-кристалічними перетвореннями в їх ґратках (рис. бв), Сходинки завтовшки 50 – 300 Å, тобто включають 20–85 міжатомних відстаней, отже, є полімолекулярними. Більш щільні скупчення сходинок (дислокацій) свідчать про більшу швидкість зростання цих зон кристалу.

Таким чином, отримані дані свідчать про чітку багатофазність не тільки спеку, але й окремих кристалів. Вочевидь, новою фазою, яка проростає всередині первин-

ного полікомпонентного ортосилікату $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ є виявлена внаслідок попередніх рентгенографічних та петрографічних досліджень барійкальцієва силікатна фаза II. Отже, отримані результати підтверджують припущення, що при випалі портландцементного клінкеру з високим вмістом оксиду барію (вище 50 мас. %), останній входить до складу тільки силікатних фаз.

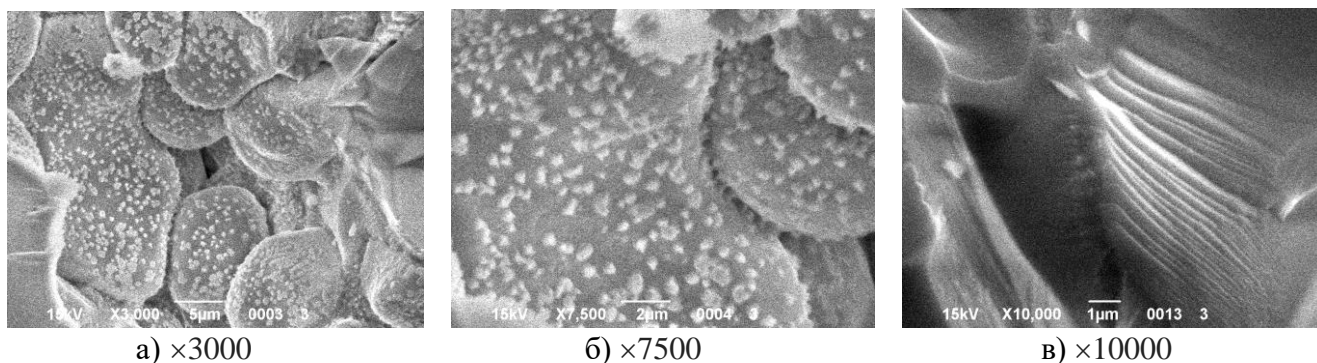


Рисунок 6 – Мікроструктура клінкеру БПЦ-2

Виявлено, що випал феритних та алюмоферитних клінкерів здійснюється при понижених температурах – 1000 – 1250 °С, що є наслідком високої мінералізуючої здатності оксиду заліза, який інтенсифікує процес розкладання BaCO_3 та суттєво знижує його температуру, тобто має місце так званий ефект Хедвалла, згідно з яким дисоціація вуглекислого барію відбувається у більш низькому температурному інтервалі – 670 – 880 °С, що пов'язано з фазовими переходами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 675 °С та BaCO_3 при 810 °С.

На рис. 7 наведено результати рентгенографічного дослідження клінкерів оптимальних складів, що показали найкращі показники механічної міцності.

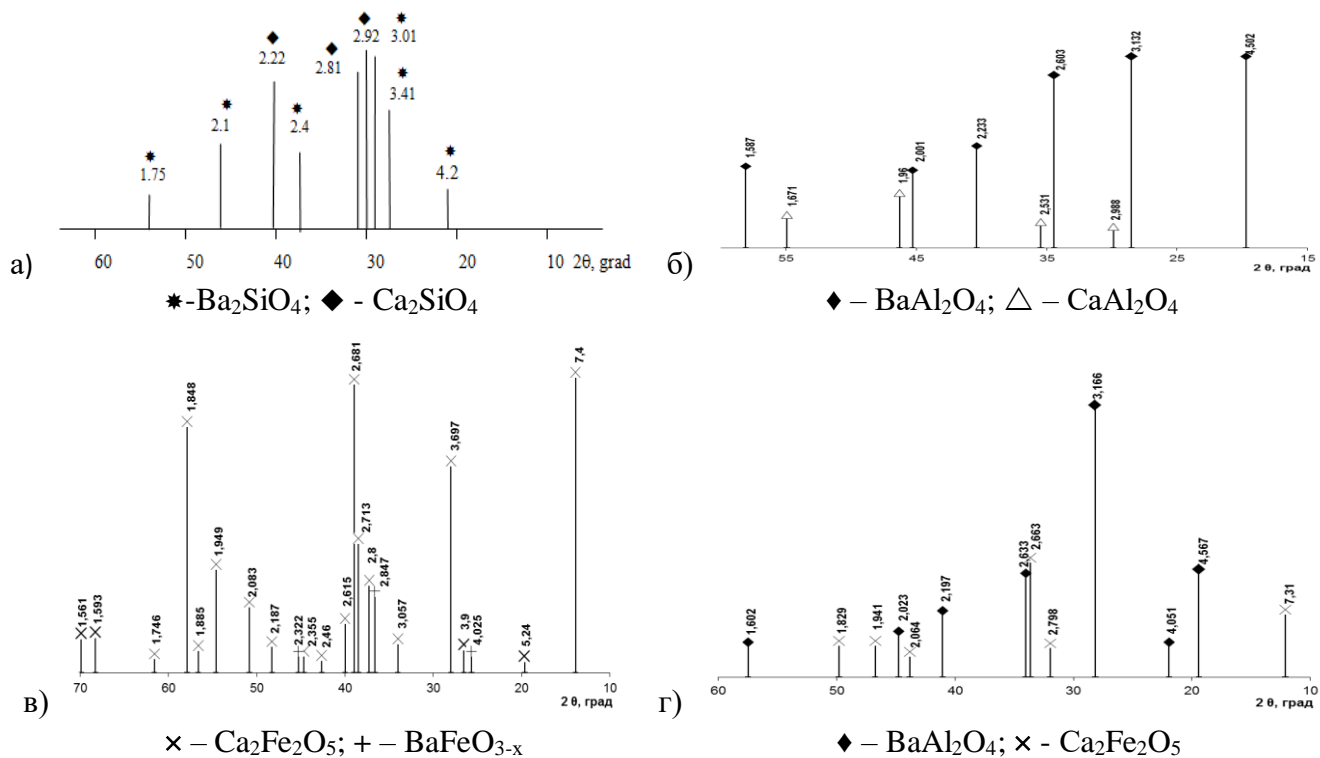


Рисунок 7 – Штрих-рентгенограми клінкерів оптимальних складів:
а – CBS-12; б – CBA-4 ; в – CBF-3; г – CBAF-5

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

У шостому розділі наведено результати дослідження процесів гідратації кальційбарійвмісних цементів.

За допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу досліджено продукти гідратації CBS- та СВА-цементів. Встановлено, що гідратація досліджених цементів відбувається відповідно до гідратації окремих фаз, що входять до складу клінкерів. Виявлено, що склад гідратованого кальційбарійвмісного силікатного цементу являє собою складний конгломерат гідратних новоутворень силікатів кальцію і барію, а також гідроксиду барію, а склад гідратованого кальційбарійвмісного глинозему цементу поєднує гідратні новоутворення алюмінатів кальцію і барію, а також гідроксид алюмінію – саме присутність гелю гідрату глинозему компенсує негативний вплив перекристалізаційних процесів на структуру, а як наслідок, і на міцність при твердненні алюмінатних кальційбарійвмісних цементів.

В літературі відсутні дані щодо продуктів гідратації потрійної сполуки $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ – головної складової барійвмісного портландцементу. Результати вивчення фазового складу гідратованого кальційбарієвого ортосилікату наведено на рис. 8. Як свідчать отримані результати, на рентгенограмі фіксуються дифракційні максимуми, що відповідають гідросилікату барію $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (II) (BSH (II)) (інший варіант складу – $BaO \cdot SiO_2 \cdot (1 \div 1,3) H_2O$ (II)). Дана сполука, ймовірно є барієвим дигідромоносилікатом з формулою BaH_2SiO_4 . Слід відмітити, що для піків BSH (II) на рентгенограмах характерне деяке розширення (розмиття) ліній, що певно пов'язано з мікроспотвореннями кристалічної ґратки. Даний факт добре узгоджується з повідомленнями попередніх дослідників, які відзначають, що гідросилікат барію $BaO \cdot SiO_2 \cdot 1,2H_2O$ представляє собою недостатньо закристалізований пластинчатий матеріал.

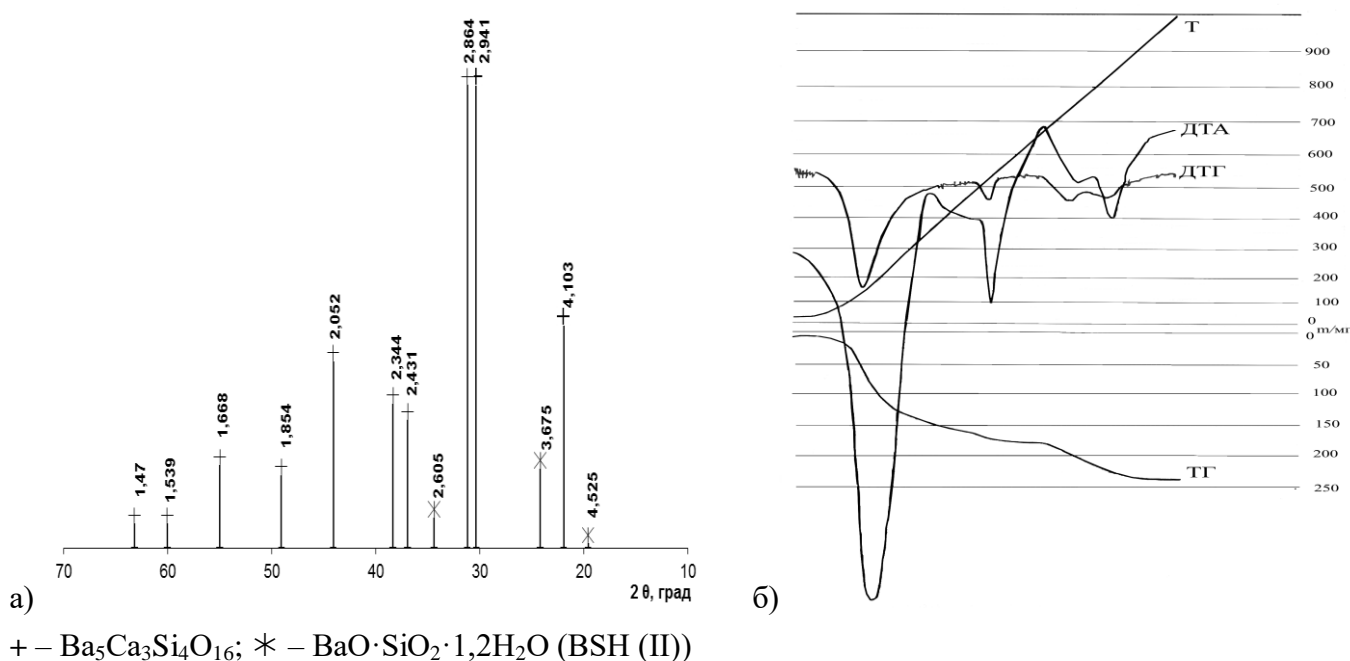


Рисунок 8 – Штрих-рентгенограма (а) та ДТА (б) гідратованої потрійної сполуки $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ у віці 28 діб тверднення

На кривій ДТА гідратованого $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ фіксуються чотири ендотермічних і один екзотермічний ефекти. Ендотермічний ефект при температурі 170°C відповідає видаленню фізично зв'язаної води та втраті 1 моля H_2O гідросилікатом барію $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$. При 540°C відбувається ендотермічна втрата 0,2 моля H_2O з гідросилікату барію, а при 670°C спостерігається екзотермічний ефект, відповідний перебудові кристалічної ґратки метасилікату барію. Ендотермічний ефект при температурі 750°C відповідає ступінчастому виділенню гідратної води з октогідрату барію $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (що є найбільш стійкою формою за звичайних умов для гідролізу барію), яке завершується його цілковитою дисоціацією в інтервалі температур $800 - 860^\circ\text{C}$. Відсутність на рентгенограмах гідратованих в'язучих дифракційних максимумів, що відповідають октогідрату барію, ймовірно, спричинено тим, що він знаходиться в гелевидному або приховано-кристалічному стані.

За даними диференційно-термічного аналізу розраховано енергію активації процесів дегідратації гідросилікату барію BSH (II) (ендотермічні ефекти при температурах 170°C і 540°C) та процесу дисоціації гідроксиду барію (ендотермічний ефект при температурі 840°C).

Виявлено, що енергія активації процесу видалення 1 моля H_2O з $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ становить:

$$E_{a170} = 7,435 \text{ кДж/моль};$$

- процесу видалення 0,2 молей H_2O становить:

$$E_{a540} = 377,12 \text{ кДж/моль};$$

- процесу повної дисоціації $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

$$E_{a840} = 3930,5 \text{ кДж/моль}$$

Таким чином, основними продуктами гідратації потрібної сполуки $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ є гідросилікат барію складу BSH (II) – $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ та октогідрат барію $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, як в кристалічному так і гелевидному стані, саме присутність $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ обумовлює високу стійкість CBS- та БПЦ-цементів до агресивної дії сульфатних та морських вод, оскільки високорозчинний гідроксид барію вступає в реакцію з сульфатами, утворюючи нерозчинну захисну плівку сульфату барію на поверхні цементного каменю.

Внаслідок дослідження фазового складу гідратованих СВФ- та СВАФ-цементів виявлено, що основними продуктами гідратації феритних кальційбарійвмісних цементів є гідроферити кальцію і барію, а також гідроксиди заліза та кальцію, а високу механічну міцність алюмоферитних цементів забезпечує присутність гідроалюмінатів барію та гідроферитів і гідроалюмоферитів кальцію, а також гелевидних гідроксидів алюмінію, заліза та кальцію.

Сьомий розділ присвячений одержанню спеціальних цементів на основі вітчизняної промислової сировини.

На основі сировини ПрАТ «Кривий Ріг Цемент» (Дніпропетровська обл.) – вапняку та глини Жовтокам'янського кар'єру, а також колошникового пилу, синтезовано барійвмісний білітовий портландцементний клінкер наступного заданого фазового складу, мас. %: Ca_3SiO_5 – 23; Ca_2SiO_4 – 30; Ba_2SiO_4 – 30; $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; – 7; $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ – 10. Знижений вміст аліту у запроєктованому складі пояснюється тим, що трикальцієвий силікат у присутності BaO розкладається з утворенням твердих розчинів на основі двокальцієвого силікату та вільного вапна, що негативно впли-

ває на фізико-механічні властивості в'язучого. Заданий хімічний склад клінкеру БПЦ, мас. %: CaO – 45,45; BaO – 25,08; SiO₂ – 21,44; Al₂O₃ – 4,74; Fe₂O₃ – 3,29. Оксид барію вводився у сировинну суміш з вуглекислим барієм технічним.

При розрахунку складу сировинної суміші для отримання клінкеру БПЦ показано можливість застосування методики С.Д. Огорокова, згідно з якою заданий в клінкерних мінералах склад слід виражати в оксидах, а потім вести розрахунок аналогічно до звичайного розрахунку чотирикомпонентної сировинної суміші. Відповідно до зазначеної методики на 1 ваг. ч. четвертого компоненту приходиться x ваг. ч. першого компоненту, y ваг. ч. другого та z ваг. ч. третього, а сума головних оксидів приводиться до 100 %. Потім вирішується система з чотирьох рівнянь з 3-ма невідомими. Вміст лужноземельних оксидів виражався як сума CaO та BaO.

Виявлено, що отримані при розрахунку результати практично не відрізняються від заданих, що свідчить про їх правильність та можливість застосування даної методики для розрахунку складу сировинної суміші барійвмісного портландцементу. Розрахунковий вміст BaO в клінкері складає 26,4 мас. %. Отриманий барійвмісний портландцемент характеризується високою сульфатостійкістю ($KC = 1,03$), тобто може використовуватися за умов дії агресивного сульфатного середовища.

Вивчено можливість одержання глиноземного цементу на основі вапнякової сировини, що розробляється для виробництва портландцементу заводом «ЮГцемент» філії ПрАТ «Дікергофф Цемент Україна» (Миколаївська обл.), та бокситової сировини різних родовищ, які використовуються для виробництва глинозему ТОВ «Миколаївський глиноземний завод».

Досліджено хімічний і мінералогічний склад вапняків з різних ділянок Новогригорівського кар'єру та бокситів родовищ Мілас (Туреччина), Кіндія (Гвінея), Ароайма (Гайана), а також проаналізовано отримані результати з погляду можливості використання дослідженої сировини для синтезу глиноземного цементу. Визначено коефіцієнти якості бокситів, які свідчать, що досліджені боксити придатні для виробництва глиноземних цементів різних типів. Виявлено, що найбільш перспективним для отримання глиноземного цементу методом спікання є гайанський боксит родовища Ароайма, оскільки усі його показники стосовно вмісту основних оксидів знаходяться у допустимих межах, а коефіцієнт якості становить 10,34.

Як свідчать отримані результати, синтезовані цементні характеризуються: низьким водоцементним відношенням 0,22 – 0,25; швидким терміном тужавіння (початок 15 хв. – 2 год. 50 хв., кінець 48 хв. – 3 год. 50 хв.); є швидкоотверднувачами – границя міцності при стиску у віці 3 діб досягає 23 – 43 МПа, у віці 7 діб – 28 – 55 МПа, у віці 28 діб – 31– 61 МПа. Найкращі показники механічної міцності показали зразки на основі гайанського та турецького бокситів. Синтезовані на основі різносортової бокситової сировини цементні середньої чистоти з високим вмістом оксиду алюмінію можуть застосовуватися для виготовлення жаростійких бетонів, а цементні низької чистоти з високим вмістом оксиду заліза – для створення нового виду функціональних матеріалів – жертвних бетонів для пристроїв локалізації розплаву в системах пасивної безпеки ядерних енергетичних реакторів.

У **восьмому розділі** наведено результати розробки технології та апробації спеціальних цементів та композиційних матеріалів на їх основі.

У зв'язку з необхідністю створення нових ресурсо- і енергозберігаючих технологій досліджено кальцій-, барій- і кремнійвмісні відходи різних галузей промисловості. В результаті проведених досліджень встановлено, що за своїм хімічним складом барійвмісні відходи виробництва амінокапронової кислоти (ДП «Завод хімічних реактивів» НТК «Інститут монокристалів», м. Харків), кальційвмісні відходи водоочищення (ПрАТ «Сєверодонецьке об'єднання Азот», м. Сєверодонецьк, Луганська обл.) і кремнійвмісні відходи виробництва помельних тіл з природного кременя (ПрАТ «Слов'янський крейдовапняний завод», м. Слов'янськ, Донецька обл.) можуть використовуватися як вихідні сировинні матеріали для виробництва спеціальних в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення. Отримані з використанням відходів CBS-цементи містять, в основному, двокальцієвий і двобарієвий силікати і характеризуються наступними властивостями: термін тужавіння – початок 1 год. 50 хв., кінець 3 год. 30 хв.; границя міцності при стиску у віці 28 діб – 50 – 60 МПа; розрахунковий масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання – до 200 см²/г; сульфатостійкість – 1,1–1,2. СВА-цементи, синтезовані на основі кальцій- та барійвмісних відходів, містять моноалюмінати кальцію і барію та характеризуються наступними властивостями: термін тужавіння – початок 45 – 55 хв., кінець 1 год. 30 хв. – 1 год. 45 хв.; границя міцності при стиску у віці 28 діб – 52 – 63 МПа; розрахунковий масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання – до 171 см²/г; вогнетривкість – до 1600 °С. Впровадження розробленої ресурсозберігаючої технології одержання спеціальних кальційбарійвмісних цементів на підприємствах цементної галузі без значної зміни технологічного процесу дозволить значно поліпшити екологічний стан у промислових регіонах України, заощадити природні мінеральні ресурси, що істотно знизить собівартість готової продукції. Очікуваний економічний ефект від впровадження розробленої ресурсозберігаючої технології складає 1010,64 тис. грн.

Доведено можливість одержання на основі кальційбарійвмісних силікатних цементів тампонажних розчинів для цементування стінок свердловини під час розвідувального та експлуатаційного буріння. Як заповнювачі використовувалися природні (барит, серпентиніт) і штучно отримані (моносилікат барію) матеріали.

За результатами визначення розтікання стандартного конусу цементного розчину найбільш придатним є розчин з використанням як заповнювача серпентиніту (розтікання конусу цементного розчину – 215 см). За наслідками випробувань отриманих розчинів на міцність встановлено, що найбільшою міцністю як при стиску (до 52 МПа), так і на згин (до 7,2 МПа), характеризується розчин з заповнювачем баритом, який має матричну спорідненість до барійвмісного цементу. В результаті проведених досліджень отриманих розчинів на сульфатостійкість і контракцію встановлено, що найменшою усадкою при твердненні (до 0,07 см³/г) і найбільшою сульфатостійкістю (КС = 1,31) характеризується тампонажний розчин з баритом, що як барійвмісний матеріал сприяє підвищенню стійкості до впливу сульфатних середовищ.

Технологічні випробування тампонажного розчину з баритом, як заповнювачем, здійснено СКП «Моноліт» (м. Костянтинівка). За результатами випробувань встановлено, що отриманий розчин може бути рекомендований для цементування обсадної колони «гарячої» газовидобувної свердловини.

Для одержання захисного бетону на основі СВА-цементу, який характеризується високою міцністю, щільністю та однорідністю, проведено підбір оптимального гранулометричного складу заповнювача (електроплавленого корунду) за допомогою симплекс-гатчастого методу планування експерименту. Визначено, що отримані бетони характеризуються високою міцністю при стиску у віці 28 діб – 40 – 60 МПа, термостійкістю понад 20 теплотмін, втрата міцності в інтервалі температур 20 – 1300 °С – до 16,5 %; вогнетривкість – до 2000 °С.

Розроблено технічну документацію на випуск дослідно-промислової партії радіаційностійкого жаростійкого цементу в умовах ТОВ «Запоріжспецогнеупор» (м. Запоріжжя), виготовлено та досліджено партії радіаційностійких жаростійких цементів та бетонів на їх основі. За результатами випробувань, зроблено висновок, що одержаний бетон може бути рекомендований для виготовлення захисних екранів, оболонок, конструктивних елементів біологічного захисту атомних енергетичних систем та контейнерів захоронення радіоактивних відходів різного рівня активності.

Випробувано склади жертвних в'язучих матеріалів в умовах НВП «Спецкераміка» (м. Рубіжне, Луганська обл.). За наслідками випробувань рекомендовано три склади функціональних матеріалів для багатошарового покриття елементу «плита нижня» устрою локалізації розплаву системи пасивного захисту у випадку важкої аварії на об'єктах атомної енергетики.

В умовах ВАТ «Лабораторія «Стома-технологія» (м. Харків) з позитивним висновком випробувано експериментальну партію швидкотверднучого барійвмісного цементу як рентгеноконтрастного напівфабрикату стоматологічних матеріалів.

У **додатках** наведено технологічну документацію на одержання радіаційностійкого жаростійкого цементу, акти експериментальних та дослідно-промислових випробувань розроблених матеріалів, акти впровадження результатів дослідження та розроблених методик в навчальний процес, список публікацій здобувача за темою дисертації.

ВИСНОВКИ

За результатами виконання дисертаційної роботи вирішено важливу науково-практичну проблему створення фізико-хімічних засад одержання спеціальних цементів з високою міцністю, жаро- та вогнетривкістю, сульфатостійкістю, стійкістю до дії жорсткого радіаційного випромінювання на основі силікатів, алюмінатів, феритів і алюмоферитів кальцію та барію за рахунок цілеспрямованого формування фазового складу і структури клінкеру та цементного каменю. Проведений комплекс теоретичних та експериментальних досліджень дозволяє сформулювати наступні загальні висновки:

1. Створено теоретичні основи одержання спеціальних цементів, які базуються на заданих стабільних комбінаціях співіснуючих фаз системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, що обумовлюють одержання в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення на основі силікатів, алюмінатів, феритів і алюмоферитів кальцію та барію.

2. Розраховано термодинамічні константи для бінарних та потрійних сполук, які відсутні у довідковій літературі та систематизовано базу термодинамічних даних

сполук, що входять до складу системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Запропоновано концепцію розрахунку стандартних ентальпій утворення неорганічних оксидних сполук, що враховує середню грам-атомну ентальпію утворення сполук даного класу. Виявлено, що запропонована концепція у порівнянні з відомими методами не вимагає графічного зображення, знання додаткової, зазвичай невідомої, інформації та складного математичного апарату, має високу збіжність експериментальних та розрахункових значень (відносне відхилення між ними перебуває в межах 0,1 – 1,36 %), дозволяє розраховувати ентальпії утворення потрібних сполук.

3. Із залученням методу розбиття багатокомпонентних оксидних систем на елементарні політопи уточнено будову трикомпонентних систем $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та встановлено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, надано повну геометро-топологічну характеристику систем та побудовано графі взаємозв'язку елементарних політопів.

Виявлено, що трикомпонентна система $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ розбивається на 16 елементарних трикутників. Вставлено, що склади конноди $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ є найбільш перспективними з погляду одержання високоміцних захисних, жаро- та сульфатостійких кальційбарійвмісних цементів (CBS-цементів) і барійвмісних портландцементів (БПЦ), а потрійна сполука $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, яка перебуває на даній конноді характеризується найбільшою ймовірністю існування в системі (0,1438 %) і, як наслідок, має значну область стабільності.

Базуючись на результатах термодинамічних розрахунків та експериментальних досліджень спростовано існування в системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ потрібної сполуки $\text{BaCaAl}_4\text{O}_8$ та підтверджено існування двох потрібних сполук – $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ та $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$, причому виявлено, що сполука $\text{Ba}_3\text{CaAl}_2\text{O}_7$ існує в системі принаймні до температури 1400 °С, на відміну від даних попередніх дослідників, які вказували на 1250 °С як на верхню температуру її існування. Встановлено, що система розбивається на 15 елементарних трикутників та визначено перспективну область, яка обмежена сполуками BaAl_2O_4 , CaAl_2O_4 та $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$, оскільки цей елементарний трикутник містить моноалюмінат барію, який характеризується найбільшою ймовірністю існування в системі (0,235 %), що обумовлює стабільність отримання композицій за його участі та надає технологічні переваги при синтезі високоміцних радіаційностійких вогнетривких кальційбарієвих алюмінатних цементів (СВА-цементи).

Виявлено, що система $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ розділяється на 13 елементарних трикутників, а проведений аналіз її будови встановив, що склади конноди $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ найбільш придатні для одержання нових спеціальних високозалізістих цементів (СВФ-цементи), які можуть застосовуватися для радіаційного захисту та безвипального грудкування залізородних катанців.

В результаті здійснення комплексу фізико-хімічних досліджень спростовано існування в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ потрібної сполуки $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, що спричинило необхідність перегляду її субсолідусної будови. Виявлено, що система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ розбивається на 18 трикутників, а найбільшу ймовірність існування в системі має цельзіан (0,2649 %). Теоретично та експериментально перевірено, але

не отримало підтвердження припущення стосовно можливості існування в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ сполуки $\text{Ba}_2\text{AlFeO}_5$ – барієвого аналогу браунміллериту.

Вперше встановлено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. В результаті теоретичних та експериментальних досліджень співіснуючих фазових комбінацій виявлено 8 коннод, що проходять у внутрішньому просторі концентраційного тетраедру та здійснено повну тетраедрацію системи. Встановлено, що система розбивається на 33 елементарні тетраедри – найбільший об'єм має елементарний тетраедр $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$ (154,244 %), а найбільший інтерес для створення жертвних в'язучих матеріалів – кальцій-барійвмісних алюмоферитних цементів (СВАФ-цементи) – становлять склади коннод $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ та $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, а також потрійних комбінацій фаз $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ та $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

4. Розвинуто та удосконалено теорію оцінки ймовірності прояву в'язучих властивостей неорганічними сполуками із залученням концепції електронегативності Н.Ф. Федорова. Розраховано та проаналізовано значення відносних електронегативностей ($\text{EN}_{\text{відн}}$) 170 сполук класу силікатів, алюмінатів, феритів та їх аналогів. Вперше визначено граничні значення електронегативностей щодо прояву в'язучих властивостей германатами та галатами лужноземельних елементів.

Виявлено, що не утворюють міцного цементного каменя сполуки, що характеризуються малими значеннями $\text{EN}_{\text{відн}}$ – до 0,72 (внаслідок занадто інтенсивної взаємодії з водою) та сполуки з $\text{EN}_{\text{відн}}$ більше 0,90 (через малу реакційну здатність стосовно води). При зіставленні значень $\text{EN}_{\text{відн}}$ з умовами прояву в'язучих властивостей видно, що сполуки, які характеризуються високими значеннями $\text{EN}_{\text{відн}}$ проявляють в'язучі властивості тільки при автоклавній обробці. Для сполук, що мають $\text{EN}_{\text{відн}} < 0,80$, автоклавна обробка не є ефективною, а для сполук з $\text{EN}_{\text{відн}} < 0,77$ – навіть шкідлива, оскільки вони втрачають в'язучі властивості.

Експериментально перевірено достовірність теоретично встановлених закономірностей прояву в'язучих властивостей на прикладі потрійних сполук систем $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Доведено, що результати фізико-механічних випробувань синтезованих потрійних сполук та композицій повністю відповідають результатам теоретичних розрахунків.

Таким чином, удосконалена теоретична концепція дозволяє якісно оцінити ймовірність наявності або відсутності в'язучих властивостей у оксидних сполук (у тому числі полікомпонентних), обрати найсприятливіші умови для їх тверднення, а також визначити перспективність їх застосування в технології спеціальних в'язучих матеріалів.

5. Застосування термодинамічного та топологічного аналізу, теорії, що пояснює наявність в'язучих властивостей у сполук певного класу, розрахунку температур та складів евтектик створило наукові передумови для синтезу нових матеріалів зі спеціальними властивостями, які стали підґрунтям для вибору в системі $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ композиції фаз, найбільш придатних для отримання в'язучих матеріалів спеціального призначення.

За результатами випробувань синтезованих складів цементів визначено їх фізико-механічні та технічні властивості, що дозволило обрати області їх практичного застосування:

- кальційбарійвмісні силікатні цементи (СBS-цементи) та барійвмісні портландцементи (БПЦ) є гідравлічними в'язучими з нормальним водоцементним відношенням (0,34-0,45; нормально тужавіючими – (початок тужавіння від 1 год. 40 хв. до 2 год., кінець від 3 год. 20 хв. до 3 год. 25 хв.); швидкотверднучими – міцність при стиску у віці 3 діб тверднення досягає 48 МПа; високоміцними – у віці 28 діб тверднення міцність при стиску досягає 60 МПа, а міцність на згин – 6,8 МПа; високосульфатостійкими – коефіцієнт сульфатостійкості до 1,31; радіаційностійкими – масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання до 203 см²/г; жаростійкість досягає 1530 °С; температура початку деформації під навантаженням – 1410 °С;

- кальційбарійвмісні алюмінатні цементи (СВА-цементи) є в'язучими повітряного тверднення з нормальним водоцементним відношенням 0,25 – 0,42; швидко тужавіючими (початок тужавіння від 25 хв. до 55 хв., кінець від 1 год. 20 хв. до 1 год. 55 хв.); швидкотверднучими – міцність при стиску у віці 3 діб тверднення досягає 42 МПа; високоміцними – у віці 28 діб тверднення міцність при стиску досягає 64 МПа; радіаційностійкими – масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання до 206 см²/г; вогнетривкість досягає 1700 °С;

- кальційбарієві феритні та алюмоферитні цементи (СВФ- та СВАФ-цементи) є в'язучими повітряного тверднення з низьким водоцементним відношенням 0,20 – 0,28; швидко тужавіючими (початок тужавіння від 7 хв. до 1 год. 30 хв., кінець від 12 хв. до 1 год. 45 хв.); швидкотверднучими – міцність при стиску у віці 3 діб тверднення досягає до 81 МПа; високоміцними – у віці 28 діб тверднення міцність при стиску досягає до 87 МПа; радіаційностійкими – масовий коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання до 223 см²/г.

В залежності від фазового складу, комплексу визначених фізико-механічних та технічних властивостей, а також напрямків застосування як оптимальні визначено наступні склади:

- CBS-цемент – склад CBS-12 (60 мас. % Ba₂SiO₄ та 40 мас. % Ca₂SiO₄) й БПЦ-2 (вміст BaO 50 мас. %), як складові жаростійких захисних бетонів і тампонажних розчинів, стійких до дії сульфатної агресії та морських вод;

- СВА-цемент – склади СВА-8 (75 мас. % BaAl₂O₄ та 25 мас. % BaCa₂Al₈O₁₅), як в'язуче для вогнетривкого захисного бетону, і СВА-4 (50 мас. % BaAl₂O₄ та 50 мас. % CaAl₂O₄), як компонент захисного жертвовного бетону для нижнього шару конструкційного елемента «плита нижня» воронки устрою локалізації розплаву в пасивних системах захисту ядерних енергетичних установок;

- СВФ-цемент – склад СВФ-3 (75 мас. % Ca₂Fe₂O₅ та 25 мас. % Ba₂Fe₂O₅), як в'язуче для безвипального грудкування залізородних катанців;

- СВАФ-цемент – склади СВАФ-10 (25 мас. % BaAl₂O₄, 50 мас. % Ca₂Fe₂O₅, 25 мас. % Ba₂Fe₂O₅) і СВАФ-5 (50 мас. % BaAl₂O₄ та 50 мас. % Ca₂Fe₂O₅), що можуть застосовуватися відповідно як верхній та середній шари багат шарового покриття конструкційного елемента «плита нижня» воронки устрою локалізації розплаву в пасивних системах захисту ядерних енергетичних установок.

6. В базових для синтезу барійвмісних портланд- і глиноземних цементів CBS- та СВА-клінкерах відповідно, здійснено експериментальні дослідження процесів фазоутворення, що відбуваються в інтервалі температур 900 – 1300 °С в сировинних сумішах, які в залежності від заданого фазового складу містять CaCO_3 , BaCO_3 , а також SiO_2 або Al_2O_3 . Встановлено, що взаємодія оксидів кальцію та барію з оксидом кремнію з помітною швидкістю починається вже при 900 °С і завершується при 1200 °С, а в сумішах, які відповідно містять CaCO_3 , BaCO_3 та Al_2O_3 , взаємодія оксидів з помітною швидкістю починає відбуватися при 1000 °С і повністю завершується при 1300 °С. Виявлено, 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 компонентів у реакційну зону. Експериментально визначено, що як первинна фаза в сировинних сумішах на основі CaCO_3 , BaCO_3 та SiO_2 , утворюється трикомпонентна сполука $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, яка з підвищенням температури розкладається з утворенням ортосилікатів кальцію та барію, що добре узгоджується з результатами термодинамічних розрахунків, які вказують на термодинамічну переважність утворення потрібної сполуки $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ в порівнянні з бінарними сполуками Ca_2SiO_4 та Ba_2SiO_4 . У сировинних сумішах, що містять CaCO_3 , BaCO_3 та Al_2O_3 , як первинна фаза утворюється моноалюмінат барію, а кінцевими продуктами є BaAl_2O_4 і $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$.

Виявлено, що основними клінкерними мінералами барійвмісного портландцементу є дві змішані барійкальцієві силікатні фази складу – I ($\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$) та II (ймовірно $\text{Ba}_{1,1}\text{Ca}_{0,9}\text{SiO}_4$ або $\text{Ba}_{1,0}\text{Ca}_{1,0}\text{SiO}_4$), а також чотирікальцієвий алюмоферит, що входить до складу проміжної фази. Встановлено, що структурно клінкери БПЦ мають щільну, добре спечену, тонкозернисту структуру і складаються в основному з безбарвних ізометричної, полігональної, таблитчастої (пластинчастої) форми змішаних кристалів Ba_2SiO_4 – Ca_2SiO_4 , що цементуються плівками та малими зернами браунміллериту $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, які містять у твердому розчині невелику кількість алюмінатів кальцію. Отримані результати свідчать про те, що при випалі портландцементного клінкеру з високим вмістом оксиду барію (вище 50 мас. %) останній входить до складу силікатних фаз.

Виявлено, що розрахунковий фазовий склад кальційбарійвмісних клінкерів відповідає експериментально отриманим складам.

7. Із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів аналізу досліджено продукти гідратації спеціальних кальційбарійвмісних цементів. Встановлено, що гідратація відбувається відповідно до гідратації окремих фаз, які входять до складу клінкерів, а склад гідратованих цементів являє собою складний конгломерат гідратних новоутворень як в колоїдному, криптокристалічному, так і в кристалічному стані, поєднання яких забезпечує високу механічну міцність затверділого цементного каменя.

Визначено, що основними продуктами гідратації кальційбарійвмісних цементів в залежності від клінкерного складу є:

– CBS- та БПЦ-цементи: гідросилікати кальцію і барію, а також гідроксид барію, саме присутність $Ba(OH)_2$ у продуктах гідратації забезпечує високу сульфатостійкість силікатних кальційбарійвмісних цементів. Вперше визначено продукти гідратації потрійної сполуки $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ та розраховано енергію активації процесу їх дегідратації;

– СВА-цементи: гідроалюмінати кальцію та барію, а також гідроксид алюмінію, саме присутність гелю гідрату глинозему компенсує негативний вплив перекристалізаційних процесів на структуру, і, як наслідок, на міцність алюмінатних кальційбарійвмісних цементів;

– СВФ- та СВАФ-цементи: гідроферити кальцію і барію, а також гідроксиди заліза та кальцію в феритних цементах, та гідратні новоутворення алюмінатів барію, феритів і алюмоферитів кальцію, а також гідроксиди алюмінію, заліза та кальцію в алюмоферитних цементах відповідно, забезпечують їх високу механічну міцність.

8. Розроблено ресурсозберігаючу технологію одержання CBS- та СВА-цементів з використанням відходів хімічної промисловості, очікуваний економічний ефект від впровадження якої складає 1010,64 тис. грн.

Вперше показано можливість застосування методики розрахунку чотирикомпонентної сировинної суміші С.Д. Окорокова для отримання барійвмісного портландцементу на основі промислової сировини ПрАТ «Кривий Ріг Цемент» (Дніпропетровська обл.). Доведено можливість одержання спеціальних глиноземних цементів на основі вапнякової сировини «ЮГцемент» філії ПрАТ «Дікергофф Цемент Україна» (Миколаївська обл.) та бокситової сировини різних родовищ, що використовується для отримання глинозему ТОВ «Миколаївський глиноземний завод».

Тампонажні розчини на основі кальційбарійвмісного цементу з позитивним результатом апробовано в умовах БКП «Моноліт». Підготовлено технічну документацію на випуск дослідно-промислової партії радіаційностійкого жаростійкого цементу. В умовах ТОВ «Запоріжспецогнеупор» виготовлено та досліджено партії жаростійкого радіаційностійкого цементу та бетону на його основі. Випробувано в умовах НВП «Спецкераміка» жертівні в'язучі матеріали для багат шарового покриття елемента конструкції «плита нижня» пасивного захисту об'єктів атомної енергетики. Експериментальна партія швидкотверднучого барійвмісного цементу апробована в умовах ВАТ лабораторія «Стома-технологія». Теоретичні і практичні результати дисертаційного дослідження впроваджено в практику навчального процесу НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Тараненкова В.В. Исследование вяжущих свойств тройных соединений системы $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ / Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, Н.В. Казмина // Вісник Харківського державного політехнічного університету. – Харків: ХДПУ. – 1999, Вип. № 90. – С. 37-39.

Здобувачем досліджено в'язучі властивості потрійних сполук системи $BaO-Al_2O_3-SiO_2$.

2. Тараненкова В.В. Застосування ПЕОМ для планування експерименту при дослідженні діаграм “склад-властивість” / В.В. Тараненкова, О.В. Буличова // Вісник

Харківського державного політехнічного університету. – Харків: ХДПУ. – 2000, Вип. № 105. – С. 25-28.

Здобувачем побудовано діаграму “склад-коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінення” для складів потрійного перерізу $BaAl_2O_4-CaAl_2O_4-BaCa_2Al_8O_{15}$ системи $CaO-BaO-Al_2O_3$.

3. Тараненкова В.В. Жаростойкий цемент на основе тройного соединения $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$ / В.В. Тараненкова, А.Н. Кожанова, О.В. Булычева // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2001. – № 101. – С. 113-119.

Здобувачем розроблено методологію розрахунку стандартної ентальпії утворення потрійної сполуки $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$.

4. Тараненкова В.В. Термодинамическая оценка взаимных реакций в системе $CaO-BaO-SiO_2$ / А.Н. Кожанова, В.В. Тараненкова, О.В. Булычева // Вісник Національного технічного університету «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2001. – Вип. 19. – С. 55-60.

Здобувачем шляхом термодинамічного аналізу визначено бінарні та потрійні комбінації співіснуючих фаз в системі $CaO-BaO-SiO_2$.

5. Тараненкова В.В. Оценка температур и составов эвтектик в сечении $BA-SA-BC_2A_4$ системы $BaO-CaO-Al_2O_3$ // [О.В. Булычева, Г.Н. Шабанова, А.Н. Кожанова, В.В. Тараненкова] / Вісник Національного технічного університету «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2001. – Вип. 20. – С. 14-17.

Здобувачем проаналізовано результати розрахунків бінарних та потрійної евтектик перерізу та визначено області складів, найбільш придатні для отримання вогнетривких радіаційностійких в'язучих матеріалів.

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

Здобувачем здійснено термодинамічний аналіз можливих реакцій утворення потрійної сполуки Ba_2AlFeO_5 .

7. Тараненкова В.В. О субсолидусном строении области $BaSiO_3-CaSiO_3-CaO-BaO$ системы $CaO-BaO-SiO_2$ / А.Н. Корогодская, В.В. Тараненкова, А.Г. Романовский // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2002. – № 102. – С. 136-141.

Здобувачем узагальнено та проаналізовано відомості щодо існування низки потрійних сполук між мета- та ортосилікатами кальцію і барію в обраній області системи.

8. Тараненкова В.В. Применение барийсодержащих отходов органического синтеза для получения тампонажных цементов / [А.Н. Кожанова, В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова, Ф.А. Васютин] // Вісник Національного технічного університету «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2002. – Вип. 9, т.2. – С. 65-68.

Здобувачем досліджено властивості синтезованих тампонажних цементів.

9. Тараненкова В.В. Оценка некоторых методов расчета энтальпий образования неорганических соединений на примере ферритов кальция и бария / В.В. Тара-

ненкова, Г.Н. Шабанова, В.В. Романова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2002. – Вип. 16. – С. 71-76.

Здобувачем розроблено концепцію розрахунку стандартної ентальпії утворення подвійних та потрійних феритів кальцію і барію.

10. Taranenkova V.V. Structure of the BaO–Al₂O₃–SiO₂ system / [G.N. Shabanova, V.V. Taranenkova, A.N. Korogodskaya, E.V. Khristich] // Glass and Ceramics. – 2003. – V. 60, № 1-2. – P. 43-46.

Здобувачем розраховано невідомі термодинамічні константи потрійних барієвих алюмосилікатів та за допомогою термодинамічного аналізу визначено співіснуючі комбінації фаз у високосилікатній області системи BaO–Al₂O₃–SiO₂.

11. Taranenkova V.V. Исследование субсолидусного строения области CaO–BaO–BaFe₂O₄–Ca₂Fe₂O₅ системы CaO–BaO–Fe₂O₃ / В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова, В.В. Романова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2003. – Вип. 11, т. 1. – С. 131 – 136.

Здобувачем надано геометро-топологічну характеристику області CaO–BaO–BaFe₂O₄–Ca₂Fe₂O₅ системи CaO–BaO–Fe₂O₃.

13. Taranenkova V.V. Специальные вяжущие на основе композиций системы CaO–BaO–Fe₂O₃ / В.В. Романова, В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 6. – С. 66-69.

Здобувачем синтезовано спеціальні залізовмісні цементи на основі феритів кальцію і барію.

13. Taranenkova V.V. Использование отходов химического производства при изготовлении барийсодержащих цементов на их основе / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко, В.В. Тараненкова, Н.С. Логвинкова] // Строительные материалы (Наука). – 2004. – № 3. – С. 14-15.

Здобувачем доведена можливість одержання спеціальних барійвмісних цементів на основі відходів хімічного промисловості.

14. Taranenkova V.V. Кинетические исследования в системе CaO–BaO–Al₂O₃ / Г.Н. Шабанова, О.В. Миргород, В.В. Тараненкова // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”. - Харків: Каравела, 2004. - № 104. – С. 107-113.

Здобувачем розраховано енергію активації процесу клінкероутворення кальцій-барійвмісного глиноземного цементу.

15. Taranenkova V.V. Исследование тройного соединения CaBaFe₄O₈ в системе CaO–BaO–Fe₂O₃ / [В.В. Дейнека, Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, И.В. Гуренко] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2004. – Вип. 14. – С. 25-30.

Здобувачем здійснено термодинамічний аналіз можливих реакцій утворення потрійної сполуки CaBaFe₄O₈.

16. Taranenkova V.V. Вогнетривкі бетони на основі цементів системи CaO–BaO–Al₂O₃ / [О.В. Миргород, Г.М. Шабанова, В.В. Тараненкова, К.А. Житанер] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2004. – Вип. 34. – С. 7-10.

Здобувачем досліджено фізико-механічні властивості бетонів, отриманих на основі вогнетривкого кальцій-барійвмісного алюмінатного цементу.

17. Taranenkova V.V. Thermodynamic properties of binary and ternary compounds of CaO–BaO–Al₂O₃ system / [G. N. Shabanova, O.V. Mirgorod, V.V. Taranenkova, A.N. Korogodskaya, V.V. Dejneka] // *Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika*. – 2005. – № 1. – P. 2-6.

Здобувачем розроблено методологію розрахунку стандартних ентальпій утворення потрійних алюмінатів кальцію та барію, а також надано геометро-топологічну характеристику системи CaO–BaO–Al₂O₃.

18. Taranenkova V.V. Structure of system of CaO–BaO–Fe₂O₃ / G.N. Shabanova, V.V. Dejneka, V.V. Taranenkova // *Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika*. – 2005. – № 4. – P. 7-11.

Здобувачем виконано тріангуляцію системи CaO–BaO–Fe₂O₃ в області субсолідусу.

19. Taranenkova V.V. Subsolidus construction of CaO–BaO–SiO₂ system // G.N. Shabanova, A.N. Korogodskaya, V.V. Taranenkova / *Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika*. – 2005. – № 7. – P. 12-18.

Здобувачем представлено субсолідусну будову та надано геометро-топологічну характеристику системи CaO–BaO–SiO₂.

20. Тараненкова В.В. Оценка поверхностей ликвидуса бинарных и тройных сечений системы CaO–BaO–Fe₂O₃ / [В.В. Дейнека, Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, И.В. Гуренко, Т.Д. Рыщенко] // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – Вип. 25. – С. 105-108.

Здобувачем дано оцінку температур та складів подвійних та потрійних евтектик системи CaO–BaO–Fe₂O₃.

21. Тараненкова В.В. Особенности процессов минералообразования специального цемента в системе CaO–BaO–SiO₂ / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, С.В. Сандул, В.В. Дейнека, В.В. Тараненкова] // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2005. – № 6. – С. 87-90.

Здобувачем здійснені кінетичні дослідження процесу клінкероутворення кальцій-барійвмісного силікатного цементу.

22. Тараненкова В.В. Разработка огнеупорных бетонов на основе барийсодержащего глиноземистого цемента / [О.В. Миргород, Г.Н. Шабанова, Н.С. Цапко, В.В. Тараненкова, Т.Д. Рыщенко] // *Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”*. – Харків: Каравела, 2006. – № 106. – С. 78-82.

Здобувачем оптимізовано гранулометричний склад фракцій заповнювача вогнетривкого бетону на основі барійвмісного глиноземного цементу.

23. Тараненкова В.В. Перспективные области составов жаростойких цементов в четырехкомпонентной системе CaO–BaO–Al₂O₃–Fe₂O₃ / В.В. Тараненкова // *Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”*. – Харків: Каравела, 2007. – № 107. – С. 161-167.

24. Тараненкова В.В. Жаростійкі в'язучі матеріали на основі композицій чотирикомпонентної системи CaO–BaO–Al₂O₃–Fe₂O₃ / В.В. Тараненкова // *Збірник на-*

укових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2008. – № 108. – С. 164-173.

25. Тараненкова В.В. Дослідження впливу неорганічних добавок на фізико-механічні властивості спеціального барієвого цементу // [Г.М. Шабанова, В.В. Тараненкова, В.В. Дейнека, Н.С. Цапко] / // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2008. – Вип. 13. – С. 143-149.

Здобувачем досліджено вплив добавок різного походження на термін тужавіння барієвого цементу та підібрано ефективні уповільнювачі тужавіння.

26. Тараненкова В.В. К вопросу о проявлении вяжущих свойств тройных соединений системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ / [А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, В.В. Дейнека, Е.М. Проскурня, И.В. Гуренко] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – Вип. 22. – С. 3-9.

Здобувачем синтезовано потрійні сполуки системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ та досліджено їх фізико-механічні властивості.

27. Тараненкова В.В. Дослідження області складів жаростійких металургійних в'язучих в системі $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ // В.В. Тараненкова, Т.В. Шепель / Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2009. – № 109. – С. 139-147.

Здобувачем досліджено фізико-механічні властивості металургійних в'язучих одержаних на основі композицій системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

28. Тараненкова В.В. Исследование продуктов гидратации барийсодержащего портландцемента // В.В. Тараненкова, Т.В. Шепель, В.А. Савченко / // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – Вип. 45. – С. 134-144.

Здобувачем визначено фазовий склад продуктів гідратації потрійної сполуки $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ та барійвмісного портландцементу.

29. Тараненкова В.В. Фазовый состав клинкера сульфатостойкого барийсодержащего портландцемента / В.В. Тараненкова, Т. В. Шепель // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2010. – № 110. – С. 515-523.

Здобувачем із застосуванням петрографічного методу аналізу досліджено фазовий склад та структуру барійвмісного портландцементу.

30. Тараненкова В.В. Бетоны полифункционального назначения на основе огнеупорных цементов / [Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, Е.М. Проскурня, О.В. Миргород, Ф.А. Васютин, А.Н. Корогодская, В.К. Мокрицкая] // Збірник «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка». – 2010. – № 36. – С. 26-31.

Здобувачем розроблено і досліджено склади вогнетривких радіаційностійких бетонів.

31. Тараненкова В.В. Исследование специальных цементов на основе ферритов кальция и бария / В.В. Тараненкова // Збірник наукових праць ПАТ “УКРНДІВОВГНЕТРИВИВ ІМ. А.С. БЕРЕЖНОГО. – Харків, 2011. – № 111. – С. 180-190.

32. Тараненкова В.В. Исследование тройных соединений системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / В.В. Тараненкова, М.Ю. Лисюткина, К.П. Вернигора // Збірник наукових

праць ПАТ “УКРНДІВОГНЕТРИВІВ ІМ. А.С. БЕРЕЖНОГО. – Харків, 2012. – № 112. – С. 214-222.

Здобувачем синтезовано потрібні сполуки системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ та досліджено їх фізико-механічні властивості.

33. Тараненкова В.В. Теоретические исследования по уточнению интервала значений относительной электроотрицательности для определения вяжущих свойств оксидных соединений специальных жаростойких и огнеупорных цементов / В.В. Тараненкова // Збірник наукових праць ПАТ “УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А.С. БЕРЕЖНОГО. – Харків, 2014. – № 114. – С. 55-66.

34. Тараненкова В.В. Получение жаростойкого барийсодержащего портландцемента на основе сырья ПАО «Криворожский цементный завод» / В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова // Збірник наукових праць ПАТ “УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А.С. БЕРЕЖНОГО. – Харків, 2015. – № 115. – С. 145-153.

Здобувачем показана можливість застосування методики С.Д. Огорокова для розрахунку чотирикомпонентної сировинної суміші при отриманні барійвмісного портландцементу.

35. Тараненкова В.В. Жертвенные вяжущие материалы для устройств локализации расплава активной зоны ядерного реактора / В.В. Тараненкова, О.В. Миргород // Збірник наукових праць «Проблеми надзвичайних ситуацій». – Харків : НУЦЗУ, 2017. – Вип. 25. – С. 126-132.

Здобувачем синтезовано та досліджено жертовні в'яжучі матеріали на основі композицій чотирикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

36. Taranenkova V.V. Regularities of Binding Properties Occurrence of Oxide Compounds of Special Cements in the Interaction with Water / V.V. Taranenkova, Ya.N. Pitak, G. N. Shabanova // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2020, No. 3. – P. 189-196.

Здобувачем із застосуванням концепції електронегативності виявлено закономірності прояву в'яжучих властивостей складними неорганічними оксидними сполуками.

37. Пат. 56049 Україна, МПК С 04 В 7/22. В'яжуче / Шабанова Г.М., Тараненкова В.В., Корогодська А.М., Буличова О.В., Христич О.В., Романовський О.Г.; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № а2002097548; заявл. 19.09.2002; опубл. 15.04.2003, Бюл. № 4.

Здобувачем синтезовано склади тампонажного кальційбарійвмісного силікатного цементу на основі вхідів промислових виробництв.

38. Пат. 57398 Україна, МПК С 04 В 7/24 / Шабанова Г.М., Тараненкова В.В., Корогодська А.М., Романовський О.Г.; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № а2002097547; заявл. 19.09.2002; опубл. 16.06.2003, Бюл. № 6.

Здобувачем синтезовано склади вогнетривкого радіаційностійкого кальційбарійвмісного глиноземного цементу на основі відходів органічного синтезу.

39. Тараненкова В.В. Барийсодержащие жаростойкие цементы на основе отходов производства аминокaproновой кислоты / О.В. Булычева, Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, В.В. Романова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2002. – Вип. 9, т.2. – С. 15-18.

Здобувачем досліджено хімічний та мінералогічний склад відходів промислового синтезу.

40. Тараненкова В.В. Исследование субсолидусного строения системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, В.В. Дейнека // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2004. – № 104. – С. 100-106.

Здобувачем здійснена перевірка існування коннод в системі $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

41. Тараненкова В.В. Жаростойкие вяжущие на основе композиций системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / [В.В. Тараненкова, Е.М. Проскурня, О.И. Ткаченко, О.В. Булычева] // Эффективные огнеупоры на рубеже XXI столетия: тез. докл. междунар. науч.–техн. конф., 25-26 апреля 2000 г. – Харьков : Каравелла, 2000. – С.40.

Здобувачем досліджено фізико-хімічні властивості вогнетривких цементів синтезованих на основі композицій системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

42. Taranenkova V. Prospective binders on the base of the $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ system / V. Taranenkova // Cement and Concrete Technology in the 2000 s: Proceedings of II Intern. Symp., Sept. 6-10, 2000. – Istanbul: TCMA, 2000. – Vol. 1. – P. 368-372.

43. Тараненкова В.В. Физико-механические и технические свойства вяжущего на основе соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ / А.Н. Кожанова, В.В. Тараненкова, О.В. Булычева // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.–техн. конф., 24-25 апреля 2001 г. – Харьков : Каравелла, 2001. – С. 31-32.

Здобувачем досліджено фізико-механічні властивості цементу, отриманого на основі ортосилікату кальцію і барію.

44. Taranenkova V. Evaluation of some methods for calculation of the enthalpies of formation of silicates of calcium and barium / V. Taranenkova, G. Shabanova, A. Kozhanova // CHISA 2002: Materials of the 15th International Congress of Chemical and Process Engineering; Aug. 25-29, 2002. – Praha: Proc. Eng. Publisher. – Summaries 2. – P. 322.

Здобувачем розраховано стандартні ентальпії утворення силікатів кальцію і барію.

45. Тараненкова В.В. Геометро-топологическая характеристика области $\text{BaSiO}_3-\text{CaSiO}_3-\text{CaO}-\text{BaO}$ системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ / А.Н. Кожанова, В.В. Тараненкова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.–техн. конф., 24-25 апреля 2002 г. – Харьков : Каравелла, 2002. – С. 59-60.

Здобувачем надано геометро-топологічну характеристику фаз обрано області системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$.

46. Taranenkova V. Special binders on the base of the system $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ / V. Taranenkova, G. Shabanova, A. Korogodskaya // 15. Internationale Baustofftagung (Ibausil). 24-27 Sept. 2003. - Weimar, 2003 – Tagungsbericht. – Band 1. – S. 795-803.

Здобувачем досліджено фізико-механічні та технічні властивості спеціальних цементів, одержаних на основі ортосилікатів кальцію і барію.

47. Тараненкова В.В. Специальные цементы на основе бинарных и тройных соединений системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / О.В. Миргород, Г.Н. Шабанова, В.В. Тара-

ненкова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., 23-24 апреля 2003 г. – Харьков : Каравелла, 2003. – С. 26-27.

Здобувачем досліджено фізико-механічні властивості спеціальних цементів на основі алюмінатів кальцію і барію.

48. Тараненкова В.В. Ресурсосберегающая технология получения барийсодержащего цемента на основе композиций системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ / [Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, В.В. Тараненкова, О.В. Миргород, Е.В. Христинич] // Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии: материалы междунар. конгресса, 16-18 сентября 2003. – Спецвыпуск Вестника БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: БГТУ, 2003. – № 5. – С. 262-265.

Здобувачем розроблено технологію одержання спеціального кальційбарійвмісного силікатного цементу з використанням відходів хімічної промисловості.

49. Taranenkova V. Thermodynamic data for compounds of the system $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / V. Taranenkova, G. Shabanova, V. Deyneka // CHISA 2004: Materials of the 16th International Congress of Chemical and Process Engineering; Aug. 22-26, 2004. – Praha: Proc. Eng. Publisher. – Summaries 2. – P. 787-788.

Здобувачем розраховано термодинамічні константи бінарних і потрійних сполук системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

50. Тараненкова В.В. Исследование субсолидусного строения системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / В.В. Дейнека, Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., 7-8 апреля 2004 г. – Харьков : Каравелла, 2004. – С. 25-26.

Здобувачем досліджено фазові рівноваги в системі $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

51. Тараненкова В.В. К вопросу об огнеупорных свойствах бетонов на основе барийсодержащих глиноземистых цементов / [Г.Н. Шабанова, О.В. Миргород, Н.С. Цапко, В.В. Тараненкова, В.В. Дейнека] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апреля 2006 г. – Харьков : Каравелла, 2006. – С. 48-49.

Здобувачем розроблено склади вогнетривкого бетону на основі барійвмісного глиноземного цементу та досліджено їх фізико-механічні властивості.

52. Тараненкова В.В. Четырехкомпонентная система $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и ее значение для технологии жаростойких вяжущих / В.В. Тараненкова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., 25-26 апреля 2007 г. – Харьков : Каравелла, 2007. – С. 38-39.

53. Тараненкова В.В. Жаростойкие цементы на основе соединений четырехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / В.В. Тараненкова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., 23-24 апреля 2008 г. – Харьков : Каравелла, 2008. – С. 48-49.

54. Тараненкова В.В. Характеристика перспективных сечений четырехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / В.В. Тараненкова // Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии: сборник докл. II Семинара-

совещания ученых, преподавателей, ведущих специалистов и молодых исследователей, 4-6 февраля 2009 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2009. – С. 110-114.

55. Тараненкова В.В. Исследование области составов специальных цементов для окусковывания железорудных концентратов в системе $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / В.В. Тараненкова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., 28-29 апреля 2009 г. – Харьков : Каравелла, 2009. – С. 41-42.

56. Тараненкова В.В. Исследование фазового состава клинкера барийсодержащего портландцемента / В.В. Тараненкова, Т.В. Шепель // Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., 20-23 сентября 2010 г. – Харьков : Каравелла, 2010. – С. 147-148.

Здобувачем синтезовано клінкер барійвмісного портландцементу та досліджено його фазовий склад за допомогою рентгенофазового аналізу.

57. Тараненкова В.В. Исследование закономерности проявления вяжущих свойств ферритами щелочноземельных элементов с привлечением концепции электроотрицательности С.С. Бацанова / [В.В. Тараненкова, Е.Н. Ивченко, М.Ю. Лисюткина, С.С. Линник] // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: материалы 2-й междунар. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 23-24 марта 2011 г. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2011. – С. 45-46.

Здобувачем досліджено закономірності прояву в'язучих властивостей ферритами кальцію і барію.

58. Тараненкова В.В. Исследование клинкеров специальных цементов, полученных на основе ферритов кальция и бария / В.В. Тараненкова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., 26-27 апреля 2011 г. – Харьков : Каравелла, 2011. – С. 56-57.

59. Тараненкова В.В. Методика розрахунку стандартних ентальпій утворення складних кисневих неорганічних сполук / В. Тараненкова // Львівські хімічні читання – 2011: зб. наук. праць 13-ої наук. конф., 29 травня – 1 червня 2011 г. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2011. – Ф 46.

60. Тараненкова В.В. Закономірності прояву в'язучих властивостей алюмінатами лужноземельних елементів / [В. Тараненкова, М. Лісюткіна, К. Івченко, С. Линник] // Львівські хімічні читання – 2011: зб. наук. праць 13-ої наук. конф., 29 травня – 1 червня 2011 г. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2011. – Т 22.

Здобувачем досліджено закономірності прояву в'язучих властивостей алюмінатами кальцію і барію із застосуванням концепції електронегативності.

61. Тараненкова В.В. Исследование физико-механических свойств тройных соединений системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / В.В. Тараненкова, М.Ю. Лисюткина, Е.Н. Ивченко / Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів : Тез. доп. Укр. наук.-техн. конф. з міжнарод. участю, 11-12 жовтня 2011 р. – Дніпропетровськ: ІнКомЦентр, 2011. – С. 83-84.

Здобувачем здійснено дослідження в'язучих властивостей потрійних сполук системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

62. Тараненкова В.В. Исследование клинкеров специальных цементов, полученных на основе тройных соединений системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ / В.В. Тараненкова, М.Ю. Лисюткина // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., 24-25 апреля 2012 г. – Х.: ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО, 2012. – С. 53-54.

Здобувачем за допомогою термодинамічних розрахунків проаналізовано можливі реакції утворення потрійних сполук системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

63. Тараненкова В.В. Застосування геометричного методу для дослідження субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ / В. Тараненкова, К. Данильченко // Львівські хімічні читання – 2013: зб. наук. праць 14-ої наук. конф., 26 – 29 травня 2013 г. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2013. – Н14.

Здобувачем досліджено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ та здійснено повну тетраедрацію системи.

64. Тараненкова В.В. Теоретическая оценка вяжущих свойств оксидных соединений в составе специальных цементов / В.В. Тараненкова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., 29-30 апреля 2014 г. – Х.: Оригинал, 2014. – С. 31-33.

65. Тараненкова В.В. Жаростойкий барийсодержащий портландцемент на основе сырья ПАО «Криворожский цементный завод» / В.В. Тараненкова, Г.Н. Шабанова // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., 28-29 апреля 2015 г. – Х.: Оригинал, 2015. – С. 51-52.

Здобувачем синтезовано барійвмісний портландцемент на основі сировини ПАТ «Криворізький цементний завод» та визначено його фізико-механічні властивості.

66. Тараненкова В.В. Перспективные вяжущие материалы для ловушек расплава активной зоны ядерного реактора / В.В. Тараненкова, Л.В. Какурина // Забезпечення пожежної та техногенної безпеки: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 29-30 жовтня 2015 р.. – Х.: НУЦЗУ, 2015. – С. 137-138.

Здобувачем розроблено жертовні в'язучі матеріали та дано оцінку їх захисним властивостям.

67. Тараненкова В.В. Жертовні в'язучі матеріали на основі бокситової сировини різних родовищ / В.В. Тараненкова, А.О. Олександров // Пожежна безпека: проблеми та перспективи: зб. тез доп. Всеукр. наук.-практ. конф., 1-2 березня 2018 р. – Х.: НУЦЗУ, 2018. – С. 22-23.

Здобувачем досліджено хімічний та мінералогічний склад бокситів різних родовищ та проаналізовано їх придатність для отримання жертовних цементів.

68. Тараненкова В.В. Дослідження вапняків Новогригоріївського кар'єру як сировини для отримання глиноземного цементу / В.В. Тараненкова, Г.М. Шабанова, А.Г. Тараненко // Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів : Тез. доп. междунар. наук.-техн. конф., 10-11 жовтня 2018 р. – Дніпро : «Середняк Т.К.», 2018. – С. 74.

Здобувачем досліджено хімічний та мінералогічний склад вапняків Новогригоріївського кар'єру та одержано клінкери глиноземних цементів на їх основі.

69. Тараненкова В.В. Изучение возможности использования известняков Николаевской области для получения глиноземного цемента / П.Ю. Корекян, И.С. Тимошенко, В.В. Тараненкова // Проблемы та перспективи забезпечення цивільного захисту: матеріали міжнарод. наук.-практ. конф. молодих учених, 10-11 квітня 2019 р. – Харків : НУЦЗУ, 2019. – С. 339.

Здобувачем проаналізовано вапнякові родовища Миколаївської області з погляду їх використання для отримання глиноземних цементів.

70. Тараненкова В.В. Дослідження клінкерів глиноземних цементів, отриманих з використанням бокситів різних родовищ / В.В. Тараненкова, І.С. Тимошенко, В.М. Іголкін // Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: тез. доп. міжнарод. наук.-техн. конф. – Х. : ДІСА ПЛЮС, 2020. – С. 34-36.

Здобувачем досліджено фазовий склад клінкерів глиноземних цементів, отриманих з використанням бокситів родовищ Туреччини, Гайани та Гвінеї.

71. Тараненкова В.В. Нові важучі матеріали для пасивних систем захисту ядерних енергетичних установок від тяжких аварій / В.В. Тараненкова, І.С. Тимошенко, В.М. Іголкін // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: зб. наук. статей XVI міжнарод. наук.-практ. конф., 14-18 вересня 2020р. – ПП «Стиль-Іздат», 2020. – С. 248-254.

Здобувачем досліджено фізико-механічні та технічні властивості жертвоних в'язучих матеріалів для фізико-хімічного управління перебігом запроектованих важких аварій на ядерних енергетичних установках.

Здобувач висловлює глибоку і щирю подяку доктору технічних наук, професору Логвінкову Сергію Михайловичу та доктору технічних наук Корогодській Аллі Миколаївні за цінні поради на окремих етапах теоретичних досліджень.

АНОТАЦІЇ

Тараненкова В.В. Фізико-хімічні засади одержання спеціальних цементів на основі композицій системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. – 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, 2021 р.

Дисертацію присвячено створенню фізико-хімічних засад одержання спеціальних цементів з високою міцністю, жаро- та вогнетривкістю, сульфатостійкістю, стійкістю до дії жорсткого радіаційного випромінювання на основі силікатів, алюмініатів, феритів і алюмоферитів кальцію та барію за рахунок цілеспрямованого формування фазового складу і структури клінкеру та цементного каменю.

Запропоновано концепцію розрахунку ентальпій утворення неорганічних оксидних сполук; систематизовано базу термодинамічних даних сполук системи; на основі встановлених фазових рівноваг уточнено та досліджено субсолідусну будову барійвмісних потрійних систем та вперше встановлено будову чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ багатоконпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; розвинуто та удосконалено теорію оцінки ймовірності прояву

в'язучих властивостей неорганічними оксидними сполуками із залученням концепції електронегативності; виявлено стабільні комбінації фаз, що обумовлюють одержання в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення на основі силікатів, алюмінатів, феритів і алюмоферитів кальцію та барію. Встановлено особливості перебігу процесів фазоутворення та гідратації кальційбарійвмісних цементів, визначено фазовий склад клінкерів та продуктів гідратації спеціальних цементів.

Розроблено склади високоміцних спеціальних кальційбарійвмісних цементів, визначено їх основні фізико-механічні та технічні властивості. Розроблено ресурсозберігаючу технологію отримання кальційбарійвмісних силікатних та алюмінатних цементів з використанням відходів хімічної промисловості. Композиційні матеріали, одержані на основі розроблених спеціальних цементів, апробовано в промислових та напівпромислових умовах з позитивними висновками, а результати досліджень впроваджено у практику навчального процесу.

Ключові слова: субсолідусна будова, багатокомпонентна система, фазові рівноваги, в'язучі властивості, фазоутворення, гідратація, кальційбарійвмісний цемент, тампонажний розчин, захисний вогнетривкий бетон, жертвне в'язуче.

Тараненкова В.В. Физико-химические основы получения специальных цементов на основе композиций системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. – 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, 2021 г.

Диссертационная работа посвящена решению важной научно-практической проблемы создания физико-химических основ получения специальных цементов с высокой прочностью, жаро- и огнеупорностью, сульфатостойкостью, стойкостью к воздействию жесткого радиационного излучения на основе силикатов, алюминатов, ферритов и алюмоферритов кальция и бария за счет целенаправленного формирования фазового состава, структуры клинкера и цементного камня.

Предложена концепция расчета энтальпий образования неорганических оксидных соединений, учитывающая среднюю грамм-атомную энтальпию образования соединений данного класса; систематизирована база термодинамических данных соединений системы; на основе установленных фазовых равновесий уточнено и исследовано строение трехкомпонентных систем $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и впервые установлено субсолідусное строение четырехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ многокомпонентной системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; дана полная геометро-топологическая характеристика систем и построены графы взаимосвязи элементарных политопов. Развита и усовершенствована теория оценки вероятности проявления вязущих свойств неорганическими оксидными соединениями с привлечением концепции электроотрицательности. Рассчитаны и проанализированы значения относительных электроотрицательностей 170 соединений класса силикатов, алюминатов, ферритов и их аналогов.

В зависимости от базовой оксидной системы, заданного фазового состава и направления функционального назначения кальцийбарийсодержащие цементы разделены на три группы: силикатные (в том числе барийсодержащий портландцемент), алюминатные (глиноземные) и железосодержащие. Определены физико-механические и технические свойства синтезированных кальцийбарийсодержащих цементов.

Выявлено, что кальцийбарийсодержащие силикатные цементы могут использоваться как составляющие тампонажных растворов и жаростойких защитных бетонов, стойких к воздействию сульфатной агрессии и морских вод, ферритные цементы могут использоваться как связующее для безобжигового окусковывания железорудных окатышей, а алюминатные и алюмоферритные цементы – в качестве жертвенных материалов в современных пассивных системах защиты ядерных энергетических установок

Исследованы особенности протекания процессов фазообразования клинкеров кальцийбарийсодержащих 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. Установлено, что первичным продуктом синтеза, который образуется в смесях, содержащих углекислые кальций и барий, а также оксид кремния, принятых базовыми для получения барийсодержащего портландцемента, является поликомпонентный ортосиликат $Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$, а в базовых смесях для получения барийсодержащего глиноземного цемента, которые включают углекислые кальций и барий, а также оксид алюминия - моноалюминат бария. Исследованы клинкеры кальцийбарийсодержащих цементов и выявлено, что их расчетный фазовый состав соответствует экспериментально полученным составам.

Установлено, что гидратация происходит в соответствии с гидратацией отдельных фаз, входящих в состав клинкеров, а состав гидратированных цементов представляет собой сложный конгломерат гидратных новообразований как в коллоидном, криптокристаллическом, так и в кристаллическом состоянии, сочетание которых обеспечивает высокую механическую прочность затвердевшего цементного камня.

Впервые показана возможность применения методики расчета четырехкомпонентной сырьевой смеси С.Д. Огорокова для получения барийсодержащего портландцемента. Доказана возможность получения специальных глиноземных цементов на основе отечественного промышленного сырья и бокситов различных месторождений. Разработана ресурсосберегающая технология получения кальцийбарийсодержащих цементов с использованием отходов химической промышленности.

Композиционные материалы, разработанные с использованием кальцийбарийсодержащих 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: субсолидусное строение, многокомпонентная система, фазовые равновесия, вяжущие свойства, фазообразование, гидратация, кальцийбарийсодержащий цемент, тампонажный раствор, защитный огнеупорный бетон, жертвенное вяжущее.

Taranenkova V.V. Physical and chemical fundamentals of obtaining the special cements on the basis of the $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system compositions. – 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, 2021.

The dissertation is devoted to creation of physical and chemical fundamentals of obtaining the special cements with high strength, heat and fire resistance, sulfate resistance, resistance to action of hard radiation on the basis of silicates, aluminates, ferrites and aluminoferrites of calcium and barium due to directed formation of clinker and cement stone structures.

The concept of calculation of formation enthalpies for inorganic oxide compounds is proposed; thermodynamic database of the system compounds has been systematized; taking into account the revealed phase equilibria the subsolidus structure of barium-containing ternary systems has been reconsidered and investigated as well as the structure of the quaternary system $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ of the multicomponent system $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ has been determined for the first time; the theory of estimation of the binding properties availability for inorganic oxide compounds by using the concept of electronegativity has been developed and improved; stable phase combinations, which lead to the obtaining the binders for multifunctional purposes based on silicates, aluminates, ferrites and aluminoferrites of calcium and barium, have been revealed. The features of the phase formation and hydration processes of calcium-barium-containing cements have been ascertained, the phase compositions of clinkers and hydration products of special cements have been determined.

Compositions of high-strength special calcium-barium-containing cements have been developed, their main physico-mechanical and technical properties have been determined. Resource saving technology for obtaining the calcium-barium-containing silicate and aluminate cements using the chemical industry waste has been developed. Composite materials obtained on the basis of developed special cements were tested in industrial and semi-industrial conditions with positive conclusions, and the results of research have been incorporated into the practice of academic process.

Keywords: subsolidus structure, multicomponent system, phase equilibria, binding properties, phase formation, hydration, calcium-barium-containing cement, oil-well mortar, protective refractory concrete, sacrificial binder.



Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 1.9. Тир. 100 прим. Зам. № 433-21.
Підписано до друку 02.07.2021. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ·  [®]
·ИЗДАТ
ТИПОГРАФИЯ
www.stil-izdat.com

