

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

**Миргород Оксана Володимирівна**

УДК 666.946

**ЦЕМЕНТ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ  
НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ  $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3$**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ – 2008

Дисертацією є рукопис.

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

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

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

кандидат технічних наук, доцент  
**Салей Аркадій Аркадійович**,  
ДВНЗ “Український державний  
хіміко-технологічний університет”,  
завідувач кафедри хімічної технології  
в’язучих матеріалів, м. Дніпропетровськ.

Захист відбудеться “22” квітня 2008 р. о 13 годині 30 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 у ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, 49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий “17” березня 2008 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Мельников Б.І.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** У наш час велика увага приділяється розробці нових видів і складів вогнетривких цементів, які характеризуються високою міцністю, вогнетривкістю, стійкістю до дії агресивних факторів: іонізуючих випромінювань, високотемпературних режимів, корозійних середовищ та ін. Актуальним питанням є створення нових ефективних матеріалів поліфункціональної дії, які забезпечують експлуатаційну надійність конструкцій до дії підвищених температур та різних видів випромінювання.

Для будівництва та ремонту промислових високотемпературних агрегатів, теплового захисту об'єктів атомної енергетики все частіше використовуються бетони спеціального призначення на глиноземному цементі. Однак, в умовах підвищених температур такі матеріали втрачають до 30 % первинної міцності, що пов'язано з видаленням води з гідроалюмінатів кальцію та може призвести до утворення тріщин і деформації конструкцій.

У зв'язку з вищевикладеним, актуальною є проблема створення нових цементів і бетонів на їх основі поліфункціонального призначення з комплексом заданих експлуатаційних властивостей. Тому становлять інтерес матеріали на основі оксидних систем, в яких частина СаО замінена на ВаО. Саме така заміна надає матеріалам ряд цінних властивостей: підвищені вогнетривкість та питому вагу, захисні властивості від дії іонізуючих випромінювань та ін.

З огляду на це становить інтерес трикомпонентна система СаО–ВаО–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до складу якої входять сполуки з в'язучими властивостями, вогнетривкістю та високим коефіцієнтом масового поглинання, що дозволяє створювати на основі композицій системи СаО–ВаО–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нові високоміцні цементи, здатні ефективно протистояти впливу підвищених температур та послаблювати жорстке іонізуюче випромінювання.

Оскільки в літературі нами не виявлено повної субсолідусної будови діаграми стану системи СаО–ВаО–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що викликає труднощі при розробці нових вогнетривких в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення на основі алюмінатів кальцію і барію, становить інтерес теоретичне та експериментальне дослідження субсолідусної будови трикомпонентної системи СаО–ВаО–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і розробка в'язучих матеріалів на основі її композицій.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” у рамках держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України: “Наукові основи створення спеціальних в'язучих матеріалів з метою підвищення ефективності функціонування і радіаційної безпеки енергетичних систем” (№ Д.Р. 01000U001680), “Теоретичні основи створення нового класу радіаційностійких барійвміщуючих цементів на основі композицій багатоконпонентних систем” (№ Д.Р. 0103U001528) та “Створення концептуальних положень одержання барійвміщуючих поліфункціональних матеріалів з регульованим фазовим складом” (№ Д.Р. 0106U001508). Здобувач приймав участь у виконанні як теоретичних, так і експериментальних досліджень.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розробка і одержання вогнетривких барійвмісних цементів на основі композицій системи СаО–ВаО–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, які містять гідравлічно активні фази, що мають високі характеристики міцності, вогнетривкості, високий кое-

фіцієнт масового поглинання для створення бетонів з високим ступенем захисту від  $\gamma$ -випромінювання при одночасному впливі підвищених температур.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- сформуванати базу термодинамічних даних алюмінатів кальцію і барію, необхідну для термодинамічного аналізу протікання твердофазних реакцій у системі  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- здійснити триангуляцію системи  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  при передбачуваній температурі синтезу барійвмісного глиноземного цементу –  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , надати її геометро-топологічну характеристику, провести термодинамічну оцінку спрямованості протікання взаємних реакцій у системі та встановити стабільні пари співіснуючих фаз;
- визначити області в системі  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , придатні для одержання поліфункціональних в'язучих матеріалів і розробити нові склади барійвмісних глиноземних цементів з високими міцністними, вогнетривкими та захисними властивостями;
- синтезувати та визначити умови прояву потрійними сполуками системи  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  в'язучих властивостей;
- визначити структуру і фазовий склад клінкеру, а також механізм фазоутворення вогнетривких барійвмісних глиноземних цементів;
- вивчити особливості процесів гідратації цементу на основі сполук системи  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- дослідити можливість використання в якості сировинних матеріалів відходів хімічної промисловості з метою створення ресурсощадної технології;
- розробити на основі отриманих барійвмісних глиноземних цементів вогнетривкі високоміцні захисні бетони і дослідити їх фізико-механічні та технічні властивості.

*Об'єкт досліджень* – трикомпонентна система  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Предмет досліджень* – технологія поліфункціональних барійвмісних глиноземних цементів у системі  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  з комплексом високих експлуатаційних характеристик.

*Методи досліджень.* При вирішенні поставлених задач застосовувався комплекс сучасних методів теоретичних і експериментальних досліджень. У роботі використовувались передові методики термодинамічного аналізу хімічних реакцій, методика визначення в'язучих властивостей кисеньвмісних сполук. Для оптимізації складу цементу як матеріалу, стійкого до дії  $\gamma$ -променів, та оптимізації гранулометричного складу заповнювача для спеціальних бетонів використовувалася симплекс-гратчастий метод планування експерименту. Статистична обробка експериментальних даних і термодинамічних розрахунків виконувалися за допомогою розроблених автором комп'ютерних програм.

Дослідження фазового складу клінкеру і продуктів гідратації проводилось з використанням комплексу апаратурних фізико-хімічних методів аналізу – рентгенофазового, петрографічного, дериватографічного.

Технічні властивості розроблених матеріалів визначалися у відповідності зі стандартними методиками.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

- теоретично обґрунтовано та експериментально доведено одержання вогнетривких висо-

коміцних захисних барійвмісних глиноземних цементів на основі композицій системи  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  із сировинної суміші, що містить вуглекислі кальцій і барій та глинозем;

- розраховано вихідні термодинамічні константи бінарних і потрійних сполук системи  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , відсутні в довідковій літературі і проведена термодинамічна оцінка спрямованості взаємних реакцій в системі;

- одержано нові наукові дані щодо субсолідусної будови системи  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурі  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  з урахуванням стабільних фаз, виявлено взаємні пари співіснуючих фаз, встановлено наявність конод і надано геометро-топологічну характеристику системи;

- виявлено кінетичні закономірності твердофазних процесів в потрійній оксидній системі, визначено швидкості реакцій фазоутворення барійвмісних глиноземних цементів та енергію активації процесу. Встановлено, що ці процеси відбуваються за рахунок реакцій в твердій фазі та задовільно описуються рівнянням Гінстлінга-Броунштейна;

- із залученням сучасних методів фізико-хімічного аналізу встановлено, що основними клінкерними мінералами барійвмісного глиноземного цементу в залежності від умов цілеспрямованого синтезу є моноалюмінати барію і кальцію та дікальцієвий тетраалюмінат барію  $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$ ;

- виявлено особливості процесів гідратації вогнетривкого барійвмісного глиноземного цементу та встановлено, що основними продуктами гідратації є гідроалюмінати кальцію і барію, саме їх поєднання і визначає основні властивості цементного каменю.

**Практичне значення одержаних результатів.** Проведені дослідження будови системи  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  дозволили визначити оптимальну область складів, придатних для одержання вогнетривких барійвмісних глиноземних в'язучих матеріалів спеціального призначення. Розроблено ресурсощадну технологію одержання барійвмісного глиноземного цементу і визначені фізико-механічні і технічні властивості цементів. Встановлено, що отримані матеріали є високоміцними – міцність на стиск через 28 діб тверднення до 64 МПа, швидкосхоплюючимися – початок схоплювання 25–55 хв., кінець схоплювання 1 год. 20 хв. – 1 год. 55 хв.; швидкотверднучими – міцність на стиск через 3 доби тверднення досягає 42 МПа; в'язучими повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,25–0,42; які мають вогнетривкість до  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  і високий коефіцієнт масового поглинання гама-квантів до  $206,6\text{ см}^2/\text{г}$ . В результаті випробувань розроблених цементів в ХНУ ім. В.Н. Каразіна встановлено, що після опромінювання зразків на лінійному прискорювачі в імпульсному режимі прямого опромінення електронами та гама-квантами до поглиненої дози  $1,6 \cdot 10^6\text{ Гр}$  спостерігається ефект зміцнення матеріалу на 10-20 % в залежності від фазового складу. На основі синтезованих цементів розроблено бетони з високими фізико-механічними і технічними властивостями: міцність на стиск через 28 діб тверднення 56–60 МПа в залежності від складу цементу; вогнетривкість понад  $1780\text{ }^\circ\text{C}$ , ступінь розміцнення в інтервалі температур  $20-1300\text{ }^\circ\text{C}$  до 16,5 %, термостійкість понад 20 теплотмін.

Доведено експлуатаційну придатність розроблених барійвмісних глиноземних цементів та бетонів на їх основі в агресивних середовищах магнієвої металургії в ГНВЦ “Аккор-07”, НДІ Титан (м. Запоріжжя), тиглях для плавки емалей (ТПК “Прімекс”, м. Запоріжжя), різноманітних об’єктах атомної енергетики (Інститут високих технологій, ТОВ „Кермет-У”,

м. Харків). Також вони можуть використовуватися як напівфабрикат для пломбирочних ендодонтичних матеріалів з високою контрастністю (ВАТ “Лабораторія “Стома-технологія”, м. Харків).

Розроблено технічні умови та технологічний регламент і випущено дослідно-промислову партію цементу в умовах Харківського дослідного цементного заводу.

Технічна новизна розроблених цементів підтверджена деклараційним патентом України на винахід № 56049 А.

Теоретичні, технологічні та методологічні розробки, що наведені в дисертаційній роботі, використовуються в навчальному процесі НТУ “ХП” при викладанні дисциплін “Основи технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів”, “Фізична хімія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів”, “Виробництво теплоізоляційних та радіаційностійких матеріалів” та при виконанні дипломних науково-дослідних робіт.

**Особистий внесок здобувача.** Автором дисертаційної роботи здійснено повну тріангуляцію трикомпонентної системи  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  з урахуванням фаз, стабільних при температурі  $1400^\circ\text{C}$ , надано геометро-топологічну характеристику системи. Розраховано термодинамічні константи деяких бінарних і потрійних сполук системи, які відсутні в довідковій літературі. Теоретично обґрунтована та експериментально доведена можливість одержання вогнетривких високоміцних захисних цементів із сировинної суміші, що складається з вуглекислого барію, вуглекислого кальцію та глинозему. Визначено фізико-механічні та технічні властивості отриманих матеріалів. Досліджено особливості протікання процесів фазоутворення і гідратації барійвмісних глиноземних цементів. Розроблено ресурсоощадну технологію одержання вогнетривких барійвмісних глиноземних цементів спеціального призначення з використанням відходів хімічної промисловості.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: Міжнародних науково-технічних конференціях “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (Харків-Мішкольц-Магдебург, 2000, 2002, 2004, 2007 р.), “Ефективні вогнетриви на рубежі XXI сторіччя” (м. Харків, 2000 р.), “Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості” (м. Харків, 2001, 2002, 2003, 2004, 2006 р.), XI Всеукраїнській науковій конференції аспірантів та студентів “Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів” (м. Донецьк, 2001 р.); науково-технічних конференціях “Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів” (м. Дніпропетровськ, 2003, 2006 р.); I Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Київ, 2006 р.), Міжнародній науково-практичній конференції “Наукові дослідження, наносистеми та ресурсоощадні технології в будіндустрії” (м. Белгород, 2007 р.).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 28 робіт: 17 статей, з них 16 у фахових виданнях, 1 деклараційний патент України на винахід, 10 матеріалів конференцій та тез доповідей. У публікаціях відображені основні теоретичні та експериментальні результати дисертаційної роботи.

## ANNOTATION

**Mirgorod O.V. – Polyfunctional cement on the basis of compositions of the CaO–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. – The manuscript.**

The thesis of a candidate's degree of technical sciences by speciality 05.17.11 – technology of high-melting non-metallic materials. – Government Higher Educational Institution “The Ukrainian Government Chemical-Engineering University”, Dnipropetrovs'k, 2008.

The thesis focuses on the development and receiving on the basis of the ternary CaO–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system of polyfunctional barium-containing calcium aluminate cements, which can be used to create high protective refractory concretes. Theoretical study of the ternary CaO–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system was preceded special cements receiving. Triangulation of the system near supposed synthesis temperature 1400 °C was made. On the basis of the theoretical studies high-strength (with ultimate strength up to 64 MPa), refractory (refractoriness until 1700 °C), protective cements (calculated mass absorption coefficient up to 206,6 cm<sup>2</sup>/g) were developed. An alternative technology for recovery of the refractory calcium aluminate cements based on the technological wastes was developed. Protective concretes, which were derived from the developed cement, have high-strength (with ultimate strength up to 60 MPa), refractoriness over 1780 °C, low softening between 20-1300 °C temperatures (less than 16,5 %), heat resistance over 20 heat changes.

*Keywords:* ternary system, triangulation, phase-formation, refractoriness, cement, hydration, concrete.

Підписано до друку 11.03.2008 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9  
Гарнітура Times New Roman. Тираж 100 прим. Замовлення № 247

---

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16