**Шабанова Галина Миколаївна. Фізико-хімічні основи створення спеціальних цементів в системі BaO-Al2O3- Fe2O3-SiO2: дис... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Національний технічний ун- т "Харківський політехнічний ін-т". - Х., 2004**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Шабанова Г.М. Фізико-хімічні основи створення спеціальних цементів в системі BaO–Al2O3–Fe2O3–SiO2.–Рукопис.**  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2004.  Дисертація присвячена розробці наукової концепції створення спеціальних цементів на основі композицій системи BaO–Al2O3–Fe2O3–SiO2. Досліджено субсолідусну будову системи BaO–Al2O3–Fe2O3–SiO2та її підсистем BaO–Al2O3–Fe2O3, BaO–Al2O3–SiO2, BaO–Fe2O3–SiO2, виконано триангуляцію потрійних та тетраедрацію чотирикомпонентної системи, надано їх геометро-топологічні характеристики та побудовано графи взаємозв’язку елементарних трикутників для трикомпонентних систем та елементарних тетраедрів для чотирикомпонентної системи. На підставі фізико-хімічних досліджень систем розроблено принципи одержання спеціальних барійвмісних цементів поліфункціонального призначення. У системі BaO–Al2O3–Fe2O3–SiO2 та її підсистемах отримано барійвмісні цементи заданого фазового складу, що забезпечує матеріалу унікальні експлуатаційні властивості, виявлено умови синтезу, досліджено особливості процесів фазоутворення та гідратації, а також механізм твердіння.  Розроблено нові склади бетонів на основі барійвмісних цементів та синтезованих заповнювачів з високими фізико-механічними та технічними властивостями | |
| |  | | --- | | У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-прикладну задачу - розроблено наукові засади технології одержання нового класу спеціальних цементів поліфункціонального призначення на основі композицій системи BaО–Al2O3–Fe2O3–SiО2. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано такі висновки:  1. Обгрунтовано фізико-хімічні основи одержання нового класу спеціальних барійвмісних цементів, що базуються на фундаментальних законах термодинаміки в прикладенні до фазових рівноваг багатокомпонентної оксидної системи BaО–Al2O3–Fe2O3–SiО2 у субсолідусній області та сформульовано основні принципи синтезу барійвмісних цементів нового класу спеціального призначення з комплексом заданих експлуатаційних характеристик та бетонів на їх основі.  2. Обґрунтовано принципову можливість синтезу спеціальних барійвмісних цементів нового класу поліфункціонального призначення на основі композицій підсистем BaО–Al2O3–Fe2O3, BaО–Al2O3–SiО2 і BaО–Fe2O3– SiО2системи BaО–Al2O3–Fe2O3–SiО2, встановлено, що наявність в їх складі гідравлічно активних фаз з високим вмістом оксиду барію забезпечує в'яжучим матеріалам високу механічну міцність, вогнетривкість, радіаційну й корозійну стійкість.  3. Розраховано вихідні термодинамічні константи бінарних і потрійних барійвмісних сполук, які відсутні в довідковій літературі, і сформована база термодинамічних для сполук, що входять у чотирикомпонентну систему BaО–Al2O3–Fe2O3–SiО2 .  4. Уточнено субсолідусну будову трикомпонентних псевдосистем BaО–Al2O3–SiО2, BaО–Al2O3–Fe2O3, BaО–Fe2O3–SiО2, що входять у систему BaО–Al2O3–Fe2O3–SiО2, з урахуванням усіх стабільних фаз при температурі 1300 0С, побудовано топологічні графи взаємозв'язку елементарних трикутників і надано геометро-топологічну характеристику досліджених псевдосистем.  У результаті вперше проведених теоретичних та експериментальних досліджень субсолідусної будови чотирикомпонентної системи BaО–Al2O3–Fe2O3–SiО2 з урахуванням 27 стабільних фаз (22 бінарних і 5 потрійних) визначено, що при температурі 1108 0С в системі відбувається перебудова конод, що призводить до зміни субсолідусної будови зазначеної системи. Побудовано топологічні графи взаємозв'язку елементарних тетраедрів, надано геометро-топологічну характеристику системи. Встановлено, що для розбивки концентраційного тетраедра BaО–Al2O3–Fe2O3–SiО2 на елементарні тетраедри для високотемпературної області (вище 1108 0С) необхідна наявність дванадцяти “внутрішніх” конод, що визначають існування 35 елементарних тетраедрів, а не дев'яти конод, характерних для низькотемпературної області цієї системи, що визначають існування 33 елементарних тетраедрів.  5. Теоретично обґрунтовано принципи одержання і регулювання фазового складу спеціальних барійвмісних цементів, що синтезуються в умовах різкого і повільного охолодження, детермінованих можливостями оборотності термодинамічної рівноваги в твердофазних реакціях системи BaО–Al2O3–Fe2O3–SiО2,доведено, що розрахунковий склад барійвмісних клінкерів з достатньою вірогідністю відповідає кількісному і якісному співвідношенню фаз у реальних клінкерах, що дає можливість цілеспрямованим синтезом одержувати спеціальні барійвмісні цементи заданого фазового складу.  6. Встановлено кінетичні з акономірності та особливості твердофазних процесів у чотири-  компонентній системі BaО–Al2O3–Fe2O3–SiО2 та її потрійних підсистемах, визначено швидкості реакцій фазоутворення барійвмісних цементів нового класу та енергію активації процесів, виявлено, що процеси фазоутворення відбуваються за рахунок реакцій у твердій фазі. Доведено, що залежність швидкості реакції фазоутворення від температури при синтезі спеціальних барійвмісних цементів в інтервалі температур 900 – 1400 0С має практично лінійний характер, що свідчить про перевагу твердофазних дифузійних процесів взаємодії сировинних компонентів.  7. Виявлено особливості механізму твердіння і процесів гідратації барійвмісних цементів нового класу й встановлено, що взаємодія з водою розроблених в'яжучих матеріалів починається практично миттєво і протікає аналогічно реакціям гідратації окремих фаз, які входять до клінкера заданого складу, внаслідок чого в процесі твердіння має місце як скрізьрозчиний, так і топохімічний механізми. Встановлено, що при взаємодії барійвмісних цементів з водою, у першу чергу, утворюється значна кількість ізотропної гелевидної маси, з якої викристалізовуються метастабільні високоосновні новоутворення - гідроалюмінати, гідросилікати і гідроферити барію, які при тривалих процесах твердіння знижують основність розчину з виділенням гідроксидів заліза, алюмінію і барію, синтезується складний конгломерат гідратних новоутворень як у колоїдному, кріптокристалічному, так і кристалічному стані, що приводить до утворення високоміцного цементного каменя.  8. В результаті проведених досліджень будови чотирикомпонентної системи BaО–Al2O3–Fe2O3- SiО2 та її потрійних підсистем оптимізовано області складів і розроблено спеціальні барійвмісні цементи нового класу, котрі залежно від фазового складу належать до гідравлічних чи повітряних в'яжучих матеріалів, є швидкотужавкими (початок тужавіння від 25 хвилин до 1 години, кінець тужавіння від 1 години до 2 годин), з низьким водоцементним відношенням (0,16 – 0,24), швидкотвердними (у віці 1 доби твердіння міцність на стиск складає 30–50 МПа), високоміцними матеріалами (міцність на стиск у віці 28 діб твердіння досягає 60–80 МПа) з високим коефіцієнтом масового поглинання гамма-променів – 240–290 см2/г, незначним ступенем розміцнення в інтервалі температур 100 – 1000 0С - 15 %, коефіцієнтом ослаблення гамма-променів - 0,712–0,959 см-1, що в 1,5 – 2 рази вище, ніж у кальційвмісних цементів, температурою служби 1200 – 1800 0С.  9. Розроблено і науково обґрунтовано ресурсо- і енергозаощадну технологію одержання спеціальних барійвмісних цементів нового класу з використанням відходів хімічної і металургійної галузей промисловості, а також технічну документацію на випуск дослідно-промислових партій. В умовах Харківського дослідного цементного заводу та ВАТ “Балцем” випущено дослідно-промислову і промислову партії спеціальних барійвмісних цементів нового класу з високими фізико-механічними властивостями.  10. На основі композицій системи BaO–Al2O3–Fe2O3–SiО2 розроблено та апробовано спеціальні барійвмісні цементи нового класу поліфункціонального призначення з високими експлуатаційними характеристиками, що можуть знайти своє застосування в радіаційностійких бетонах як  захисні конструкційні матеріали в умовах впливу гамма-випромінювання і високих температур (1200 – 1800 0С) для забезпечення захисту і стабільності функціонування складних технологічних систем; у складі вогнетривких набивних мас для футеровок корозійно- і теплонапружених ділянок високотемпературних агрегатів, в тому числі і магнієвих електролізерів; в якості зв'язки при виготовленні феримагнітної кераміки складної конфігурації; цементування “надгарячих” нафтових і газових свердловин.  11. Розроблено новий клас барійвмісних заповнювачів з високим коефіцієнтом масового поглинання гамма-променів (240–275 см2/г), оптимізовано їх гранулометричний склад і запропоновано методику і математичну модель оптимізації гранулометричного складу заповнювача в бетоні. Отримано склади радіаційностійких бетонів з високими фізико-, термомеханічними і захисними показниками: об'ємна вага – 4400– 4700 кг/м3, міцність на стиск у віці 7 діб твердіння – 50–80 МПа, поруватість 18–19 %, ТКЛР – (7,0–8,0)10-6 град-1, термостійкість більше 20 теплозмін, коефіцієнт пропускання гальмового опромінення 0,4–0,5, розміцнення в інтервалі температур 100 – 1000 0С – 13,0–15,0 %, температура служби 1200–1800 0С. Ресурс служби розроблених барійвмісних цементів нового класу і бетонів на їх основі може скласти до 250 років.  12. Розроблено бетони на основі спеціальних барійвмісних цементів нового класу пройшли випробування на ЛУ-10 у ННЦ “ХФТІ” (м. Харків), прискорювачі “Кобальт” у ТОВ “Кермет-У” (м. Харків), СКП “Моноліт” (м. Костянтинівка), НДІ Титан (м. Запоріжжя) і рекомендовані як захисні, вогнетривкі та корозійностійкі матеріали для виготовлення конструктивних елементів, оболонок, екранів і споруд в атомних енергетичних системах, а також футеровок магнієвих електролізерів і тампонажних розчинів. Впровадження розроблених матеріалів здійснено в ізотопній лабораторії ІПКіК НАН України та на установці “ЕЛІУС” Інституту високих технологій ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Виготовлені конструктивні елементи забезпечують необхідний рівень захисту при гранично жорстких технологічних умовах роботи прискорювача.  Теоретичні, технологічні та методологічні розробки, наведені в дисертаційній роботі, використовуються у навчальному процесі при викладанні дисциплін “Загальна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів”, “Фізична хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів”, “Виробництво теплоізоляційних та радіаційностійких матеріалів” Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, а також у Національному державному університеті ім. В.М. Каразіна у курсі “Сучасні неметалеві матеріали” та виконанні дипломних науково-дослідних робіт. | |