

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО  
ТРАНСПОРТУ

Іващенко Марина Юріївна



УДК 666.946

**ЦЕМЕНТИ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$   
ДЛЯ ЗАХИСТУ ВІД ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ**

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2015

**Дисертацією є рукопис.**

Робота виконана на кафедрі охорони праці та навколишнього середовища Українського державного університету залізничного транспорту Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

- Науковий керівник: доктор технічних наук, професор  
**Ворожбіян Михайло Іванович**,  
Український державний університет  
залізничного транспорту,  
завідувач кафедри охорони праці  
та навколишнього середовища.
- Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент  
**Сопов Віктор Петрович**,  
завідувач кафедри фізико-хімічної механіки  
та технології будівельних матеріалів і виробів  
Харківського національного університету  
будівництва та архітектури;
- кандидат технічних наук  
**Беліченко Олена Анатоліївна**,  
науковий співробітник кафедри  
технології дорожньо-будівельних матеріалів  
Харківського національного  
автомобільно-дорожнього університету.

Захист відбудеться «30» жовтня 2015 р. о 13<sup>30</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.820.02 Українського державного університету залізничного транспорту за адресою: майдан Фейєрбаха, 7, м. Харків, 61050.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Українського державного університету залізничного транспорту за адресою: майдан Фейєрбаха, 7, м. Харків, 61050.

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

В.о. ученого секретаря  
спеціалізованої вченої ради  
доктор технічних наук, професор



А.П. Фалендиш

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розвиток сучасних галузей промисловості потребує створення нових ефективних в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення з комплексом заданих властивостей широкого спектру, а саме: високі показники міцності, стійкість до впливу агресивного середовища, різних видів випромінювань, високі феромагнітні характеристики, тощо. Зростаючі вимоги, що висуваються до різних захисних матеріалів, потребують розробки нових композиційних матеріалів спеціального призначення з комплексом феромагнітних характеристик. З цієї точки зору представляє інтерес трикомпонентна система  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , що містить сполуки, які мають гідравлічну активність, а також сполуки, що забезпечують в'язучим матеріалам захисні властивості.

Оскільки в літературі нами не виявлено достатньої інформації про субсолідусну будову системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , що є необхідним при розробці феромагнітних в'язучих матеріалів, тому доцільним є проведення теоретичних та експериментальних досліджень будови цієї системи в області субсолідусу та розроблення спеціальних в'язучих матеріалів на основі її композицій.

Отримання термодинамічної бази даних надасть змогу теоретично виявити можливість створення на основі композицій системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  матеріалів з заданими фізико-механічними та захисними властивостями, а наявність інформації про субсолідусну будову системи дозволить регулювати властивості матеріалів, змінюючи склад комбінації фаз.

Отримання феромагнітних в'язучих матеріалів засновано на цілеспрямованому синтезі трикомпонентних сумішей заданого хімічного та фазового складу, які визначають їх феромагнітні властивості та галузь застосування.

У зв'язку з вищенаведеним, актуальною є задача створення нових ефективних цементів спеціального призначення з комплексом заданих експлуатаційних властивостей на основі композицій системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі охорони праці та навколишнього середовища Українського державного університету залізничного транспорту в рамках фундаментальних досліджень у відповідності до планів МОН України «Фізико-хімічні основи створення самотвердіючого композиційного матеріалу поліфункціонального призначення для захисту від електромагнітного випромінювання, електростатичних полів, радіоактивного випромінювання, персоналу та об'єктів залізничного транспорту» (Д.Р. № 0111U002239), де здобувач був виконавцем окремих етапів.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є створення нових ефективних будівельних матеріалів з захисними властивостями від електромагнітного випромінювання на основі композицій системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **задачі**:

- сформулювати термодинамічну базу даних для сполук системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  та провести термодинамічну оцінку твердофазних реакцій в системі;
- дослідити субсолідусну будову системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  методом тріангуляції та привести її геометро-топологічну характеристику;

– визначити в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  області складів найбільш перспективних для одержання спеціальних в'язучих з комплексом заданих експлуатаційних характеристик;

– виявити закономірності процесів фазоутворення і визначити продукти гідратації розробленого спеціального барійвмісного цементу;

– розробити склади захисних бетонів на основі синтезованого цементу і визначити їх фізико-механічні та технічні властивості.

**Об'єкт дослідження** – особливості процесів фазоутворення в'язучих захисних композицій від електромагнітного випромінювання.

**Предмет дослідження** – барійвмісні в'язучі матеріали для захисту від електромагнітного випромінювання на основі композицій системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених задач застосовувався комплекс сучасних методів досліджень. Для встановлення напрямку перебігу твердофазних реакцій в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  використовувались фундаментальні закони рівноважної термодинаміки та термодинамічні методи аналізу твердофазних хімічних реакцій. Статистична обробка експериментальних даних і термодинамічних розрахунків виконувались за допомогою електронних таблиць Microsoft Excel.

Дослідження фазового складу клінкерних мінералів та продуктів гідратації проводилось з використанням комплексу фізико-хімічних методів аналізу – рентгенофазового, термічного, петрографічного, інфрачервоної спектроскопії. Фізико-хімічний аналіз матеріалів проводився згідно стандартних методик. Структурні особливості синтезованих матеріалів вивчали за допомогою електронної мікроскопії.

Фізико-механічні та фізико-технічні властивості розроблених матеріалів визначалися відповідно до діючих стандартів.

**Достовірність та обґрунтованість результатів** досліджень забезпечена використанням законів рівноважної термодинаміки та термодинамічних методів аналізу твердофазних реакцій, застосуванням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу, методів статистичної обробки результатів досліджень, а також підтвердженням теоретичних досліджень експериментальними та промисловими впровадженнями.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

– теоретично обґрунтована можливість отримання спеціальних в'язучих матеріалів з комплексом заданих характеристик на основі гексафериту та моноалюмінату барію в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

– сформовано базу термодинамічних даних сполук системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; проведено термодинамічний аналіз твердофазних реакцій в даній системі та встановлено, що співіснування комбінацій фаз  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$  є менш переважним, ніж комбінації фаз  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ , що змінює триангуляцію системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  при температурі 1300 °С; доведено існування двох потрійних сполук  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_9^{3+}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$  та  $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$  у вигляді твердих розчинів; приведено геометро-топологічну характеристику субсолідусної будови системи;

– вперше встановлено кінетичні закономірності протікання твердофазних процесів в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , визначено енергію активації ( $Q = 25,52$  кДж/моль) та константу швидкості протікання реакцій ( $\hat{E} = 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot a^{\frac{25,52}{RT}}$ ). Доведено, що реакції взаємодії між оксидами сировинної суміші з помітною швидкістю починають протікати

вже при 800 °С і повністю закінчуються при 1000 °С. Встановлено, що графічна залежність швидкості від температури та часу витримки є лінійною, що свідчить про перевагу дифузійного характеру протікання процесу;

– вперше встановлено, що основними продуктами тверднення барійвмісного цементу є гідроалюмінати барію різної основності:  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а також  $\text{Al}(\text{OH})_3$  у кристалічному та колоїдному стані. Саме поєднання низькоосновних та високоосновних гідратних новоутворень і забезпечує необхідну міцність цементного каменю.

#### **Практичне значення одержаних результатів.**

Виготовлено дослідні партії барійвмісного цементу та заповнювача для барійвмісного бетону на базі лабораторії в'язучих матеріалів НТУ «ХП». Визначено фізико-механічні та фізико-технічні властивості цементу та заповнювача, що підтверджують акти випуску експериментальних партій.

Проведено випробування феромагнітних властивостей отриманого барійвмісного цементу в умовах кафедри електроізоляційної та кабельної техніки НТУ «ХП» та підтверджено його придатність для використання як зв'язки при виробництві феромагнітних матеріалів, а також при отриманні захисних композиційних матеріалів, про що свідчить акт випробувань барійвмісного цементу з феромагнітними властивостями.

Випробування бетонних зразків, отриманих на основі одержаних цементів з феромагнітними властивостями та гексафериту барію як заповнювача, для визначення феромагнітних характеристик проводились на базі лабораторії ТОВ «Кермет-У». Встановлено, що розроблені бетони мають високу міцність та повністю задовольняють вимогам за феромагнітними характеристиками, тому можуть бути рекомендовані як захисні композиційні матеріали для отримання виробів різної складної конфігурації в різних галузях промисловості (патент України на корисну модель № 90619 та акт випробувань зразків експериментальних складів барійвмісних бетонів).

Впроваджено розроблений барійвмісний цемент та бетон на його основі на ТОВ НВП «ДОМІНАНТА» як штукатурний матеріал для захисту персоналу та технічних об'єктів від негативного впливу електромагнітного випромінювання радіочастотного діапазону. Отримані результати випробувань розроблених матеріалів показали високі результати екранування електромагнітного випромінювання (до 27 дБ) у частотному діапазоні від 80 до 100 кГц, що підтверджено актом впровадження.

Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри охорони праці та навколишнього середовища УкрДУЗТ під час проведення лекційних та практичних занять з дисциплін «Хімія», «Основи охорони праці», «Основи екології», а також на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при викладанні дисципліни «Загальна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» та «Кераміка технічного та біомедичного призначення, радіаційностійкі матеріали», що підтверджено довідкою про впровадження в навчальний процес.

**Особистий внесок здобувача.** Проведено термодинамічний аналіз твердофазних реакцій, що протікають в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; здійснено повну триангуляцію трикомпонентної системи з урахуванням стабільних фаз при температурі 1300 °С, приведено геометро-топологічну характеристику фаз системи. Теоретично обґрунтовано можливість отримання спеціальних цементів із сировинної суміші, яка

складається з вуглекислого барію технічного, заліза (III) оксиду та глинозему. Досліджено особливості протікання процесів фазоутворення та гідратації спеціальних барійвмісних цементів з феромагнітними властивостями. Визначено фізико-механічні та фізико-технічні властивості одержаних спеціальних в'язучих матеріалів та захисних бетонів на їх основі. Участь автора в спільних публікаціях відображено в переліку опублікованих робіт.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи були представлені та обговорені на: Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості» (25 – 26 квітня 2007 р., м. Харків); Міжнародних науково-методичних конференціях НТУ «ХП» «Безпека людини в сучасних умовах» (8 – 9 грудня 2011 р., 5 – 7 грудня 2013 р., 4 – 5 грудня 2014 р., м. Харків); Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (4 – 6 квітня 2012 р., м. Київ); Міжнародній XX ювілейній (щорічній) науково-технічній конференції «Екологічна та техногенна безпека. Охорона водного та повітряного басейнів. Утилізація відходів» (11 – 15 червня 2012 р., м. Бердянськ); Міжнародних науково-технічних конференціях УкрДАЗТ

(11 – 13 квітня 2012 р., 24 – 25 квітня 2013 р., 15 – 17 квітня 2014 р., м. Харків); Міжнародній науково-практичній конференції «Безпека життєдіяльності людини як умова сталого розвитку сучасного суспільства» (5 – 7 червня 2013 р., м. Київ.); Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту» (23 – 24 травня 2013 р., м. Дніпропетровськ); Міжнародній науковій конференції «Ефективні композити для архітектурної геоніки» (18 – 19 вересня 2013 р., м. Белгород, Росія); Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (15 – 17 жовтня 2014 р., м. Харків); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (20 – 21 листопада 2014 р., м. Київ); Міжнародній науково-технічній конференції УкрДУЗТ (21 – 22 квітня 2015 р., м. Харків); Міжнародній науково-технічній конференції по будівельним матеріалам, конструкціям та спорудам «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті» (23 – 24 квітня 2015 р., м. Харків).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 25 друкованих праць, з них: 9 статей у наукових журналах і збірниках наукових праць, рекомендованих МОН України, у тому числі 1 – у виданні, включеному у міжнародні наукометричні бази, 1 – в зарубіжних виданнях, 15 – у тезах та матеріалах конференцій, 1 патент України на корисну модель.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, 11 додатків. Повний обсяг дисертації складає 191 сторінок; 54 рисунка по тексту; 15 рисунків на 13 сторінках; 21 таблиця по тексту; 2 таблиці на 4 сторінках; 11 додатків на 39 сторінках; 139 найменування використаних літературних джерел на 15 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, наукове і практичне значення отриманих результатів, поставлено мету та визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

У першому розділі виконано аналіз науково-технічної літератури щодо субсолідусної будови двохкомпонентних систем  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , які входять до складу трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Розглянуто сучасні відомості про субсолідусну будову трикомпонентної системи. Проведений аналіз науково-технічної літератури виявив, що система  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , з точки зору створення спеціальних в'язучих матеріалів, які характеризуються високими показниками міцності, комплексом фізико-технічних властивостей, становить науково-практичний інтерес.

Дослідженнями субсолідусної будови потрійної системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  та бінарних систем, що входять до її складу, займалися багато вчених: П. Аппендіно, Г. Пурт, П. Батти, Дж. Гото, Т. Такада, Дж. Слокари, Муан, Ги, у тому числі вітчизняних: Н.А. Торопов, Ф.Я. Галахов, В.Ф. Журавльов, Салей А.А., Г.М. Шабанова та ін.

В результаті аналізу сучасних даних виявлено, що в літературі відсутні дані щодо повної субсолідусної будови системи, а також є суперечливими відомості щодо існування деяких бінарних сполук, що входять до складу системи, їх властивостей та температурний інтервал існування. Цей факт викликає певні труднощі при створенні нових видів спеціальних в'язучих матеріалів з феромагнітними властивостями на основі композицій системи.

Аналіз сучасної науково-технічної літератури щодо існуючих матеріалів для захисту від електромагнітного випромінювання встановив, що всі захисні матеріали мають ряд переваг та недоліків. Існуючі композиційні матеріали мають необхідні захисні властивості, однак дорого коштують, технологія їх отримання достатньо складна та енергоємна. Тому, перспективним є створення матеріалів з комплексом необхідних фізико-механічних та феромагнітних властивостей, які можна забезпечити завдяки варіюванню фазового складу композицій системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Вищевказане дало змогу підтвердити актуальність роботи, дозволило визначити напрямок проведення досліджень дисертаційної роботи та сформулювати основні задачі роботи.

У другому розділі дисертації наведено характеристику вихідних сировинних матеріалів, надано опис розрахункових методів, визначено вибір методик досліджень та апаратури, які застосовувались у роботі.

При дослідженні трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  використано, як вихідні сировинні матеріали: вуглекислий барій технічний, алюмінію (III) оксид, заліза (III) оксид, глинозем марки Г-00, які відповідають діючим стандартам.

Для дослідження будови системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в області субсолідусу застосовували комплекс сучасних методів дослідження: термодинамічний, фізико-хімічний, математичний. За допомогою комплексу програм, розроблених на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП», виконано: розрахунок зміни вільної енергії Гіббсу від температури для твердофазних реакцій, що протікають у системі; розрахунок геометро-топологічних характеристик системи; оцінку температур та складів евтектик бінарних та потрійних перерізів системи.

Дослідження перебігу процесів фазоутворення, продуктів гідратації та структури отриманих матеріалів здійснено за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового (дифрактометр «ДРОН – 3 М», «ДРОН – 1,5»); диференційно-термічного (дериватограф Q – 1500 Д системи F.Paulik - J.Paulik - L.Erdey); петрографічного (поляризаційний мікроскоп МІН-8); інфрачервоної спектроскопії (інфрачервоний фур'є-спектрометр Specord M 80); електронної мікроскопії (растровий електронний мікроскоп РЕММА-102).

Визначення фізико-механічних властивостей розроблених цементів та бетонів на їх основі виконувалось відповідно до ДСТУ Б В.2.7–202:2009, ДСТУ Б В.2.7–46–96, ДСТУ EN 196–6:2007, ДСТУ EN 196–3:2007, ДСТУ Б EN 196–7:2010, ДСТУ EN 196–1:2007.

Фізико-технічні та феромагнітні характеристики розроблених матеріалів визначались за стандартними методиками: коерцитивна сила – за ДСТУ 2816–94; температура Кюрі – за ГОСТ 24063–80; питомий електричний опір – за ГОСТ 6433.2–71; тангенс кута діелектричних втрат – за ГОСТ 22372–77; залишкова індукція – за ДСТУ 2816–94.

Математична обробка даних здійснювалась з використанням симплекс-градчастого методу планування експерименту.

**У третьому розділі** дисертаційної роботи проведено теоретичні та експериментальні дослідження субсолідусної будови системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  та існування трикомпонентних сполук в системі; приведено геометро-топологічну характеристику фаз системи та визначено оцінку температур і складів евтектик бінарних та потрійних перерізів системи.

На підставі проведеного аналізу систематизовано та доповнено термодинамічну базу даних сполук системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Розраховано зміну вільної енергії Гіббса від температури, що дозволило визначити напрямок перебігу твердофазних реакцій обміну в системі та переважність утворення тих чи інших фаз. Теоретичними розрахунками показано, що термодинамічна стабільність комбінацій фаз  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$  є менш переважною, ніж комбінації фаз  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ , що змінює триангуляцію системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  при температурі 1300 °С (рис. 1).



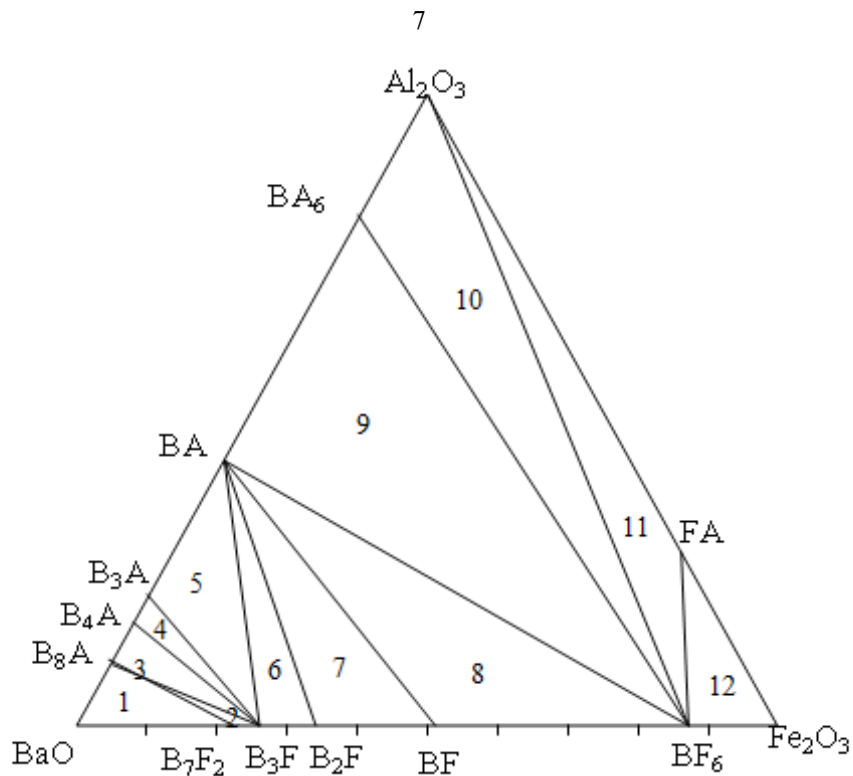


Рис.1. Субсолідусна будова системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  при температурі  $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Результатами експериментальних досліджень підтверджено основні термодинамічні дані про перебіг твердофазних реакцій обміну в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в області субсолідусу, а також доведено існування двох потрійних сполук  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_9^{3+}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$  та  $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$  у вигляді твердих розчинів.

Встановлено, що система розбивається 11 конодами на 12 елементарних трикутників (рис. 1), приведено геометро-топологічну характеристику фаз системи у повному обсязі. Найбільшу імовірність існування в системі має фаза  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (0,2654 від.од.), яка співіснує з найбільшою кількістю фаз.

За результатами проведених досліджень найбільш перспективним є трикутник  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$  з найменшою ступеню асиметрії та найбільшою площею, що вказує на надійність прогнозування фазового складу синтезованих матеріалів.

Проведено оцінку температур та складів евтектик для бінарних та потрійних перерізів системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , побудовано поверхні ліквідусу оптимальних перетинів даної системи та встановлено, що раціональним є переріз  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$  з найбільшою температурою евтектики  $1452\text{ }^\circ\text{C}$ .

**У четвертому розділі** дисертаційної роботи проведено оптимізацію складів барійвмісних цементів, досліджено їх фізико-механічні властивості, а також процеси фазоутворення і продукти гідратації розроблених цементів.

З метою оптимізації складу барійвмісних цементів на основі композицій бінарного перерізу  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$  синтезовано склади, що містять різну кількість моноалюмінату та гексафериту барію. В даній області системи гідравлічну активність проявляє фаза моноалюмінату барію, а гексаферит барію має феромагнітні властивості. За допомогою рентгенофазового (рис. 2:  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - d = 0,384; 0,293; 0,288; 0,241; 0,2202; 0,212; 0,204; 0,165; 0,1617; 0,155$  нм;  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - d = 0,412; 0,315; 0,2775; 0,2612; 0,1984; 0,159; 0,1465; 0,1382$  нм) та спектроскопічного (рис. 3:  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - 9,2$  та  $8,3\text{ м}^{-1}$ ;  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - 6,0$  та  $4,2\text{ м}^{-1}$ ) методів аналізу встановлено, що основними фазами

синтезованих барійвмісних клінкерів є моноалюмінат та гексаферит барію. Згідно результатів електронної мікроскопії барійвмісного клінкеру (рис. 4) встановлено, що клінкер складається з гексагональних кристалів гексафериту барію, на яких відмічено псевдоморфоз недосформованих зерен моноалюмінату барію.

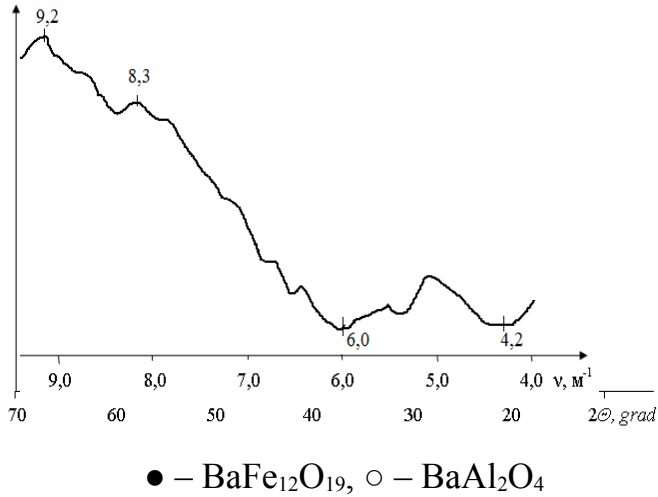


Рис. 2. Штрих-рентгенограма клінкеру барійвмісного цементу з феромагнітними властивостями

Рис. 3. Спектрограма барійвмісного цементу з феромагнітними властивостями

а)

б)

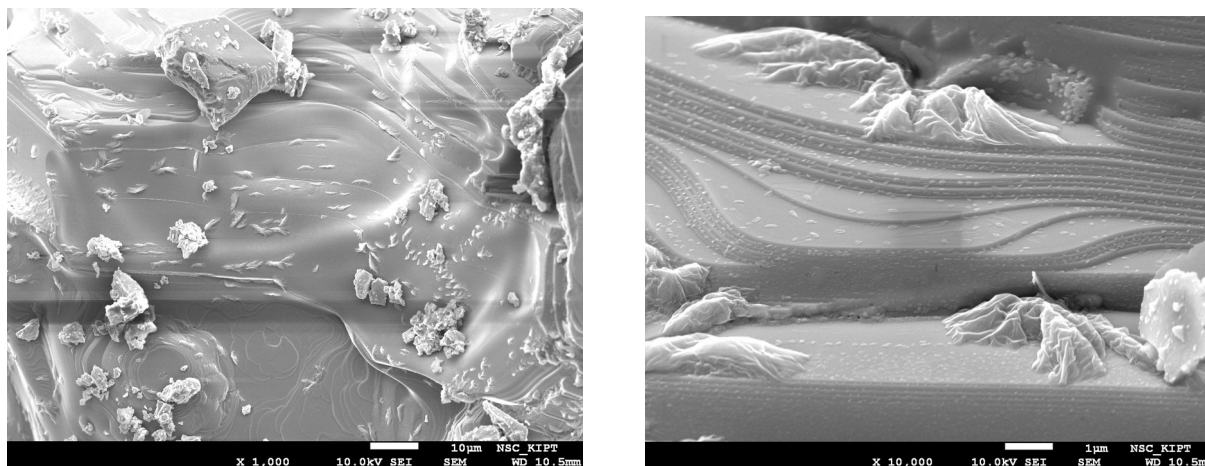


Рис. 4. Мікроструктура сколу зразка барійвмісного цементу: а) – збільшення  $\times 1000$ ; б) – збільшення  $\times 10000$

З метою визначення фізико-механічних властивостей барійвмісних цементів виготовлено сировинні суміші, які складаються з вуглекислого барію технічного, глинозему та заліза (III) оксиду. Фазовий склад барійвмісних цементів і результати випробувань їх фізико-механічних властивостей наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Фазовий склад та фізико-механічні властивості барійвмісних цементів

Фазовий склад цементу		В/Ц	Терміни тужавіння, год. - хв.		Границя міцності при стиску, МПа, у віці, діб		
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		початок	кінець	3	7	28
80	20	0,12	0-50	1-40	22,7	48,2	54,0
85	15	0,12	0-45	1-30	20,4	31,6	44,9
90	10	0,14	0-40	1-20	18,8	25,3	37,4
95	5	0,14	0-35	1-20	17,0	21,3	31,0

В результаті дослідження фізико-механічних властивостей встановлено, що отримані барійвмісні цементи є високоміцними – до 54 МПа; швидкотужавіючими – початок тужавіння від 35 до 50 хв, кінець – від 1 год 20 хв до 1 год 40 хв; в'язучими повітряного тверднення з низьким водоцементним співвідношенням 0,12 – 0,14.

Із залученням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу досліджено процеси фазоутворення клінкеру барійвмісного цементу раціонального складу (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> : BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 80 : 20 мас. %) з сировинної суміші: вуглекислий барій технічний, глинозем та заліза (III) оксиду. Змінними факторами є температура (800 – 1000 °С) та ізотермічна витримка (15, 30, 60 та 120 хв.). Встановлено, що реакції взаємодії оксиду барію з оксидами алюмінію та заліза з помітною швидкістю починають протікати при температурі вище 800 °С і повністю закінчуються при 1000 °С. Графічна залежність швидкості процесу від температури та часу витримки є лінійною, що свідчить про перевагу дифузійного характеру взаємодії оксидів (рис. 5).

Розраховано значення енергії активації ( $Q = 25,52$  кДж/моль), визначено константу швидкості процесу фазоутворення:

$$\hat{E} = 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot a^{\frac{25,52}{RT}}$$

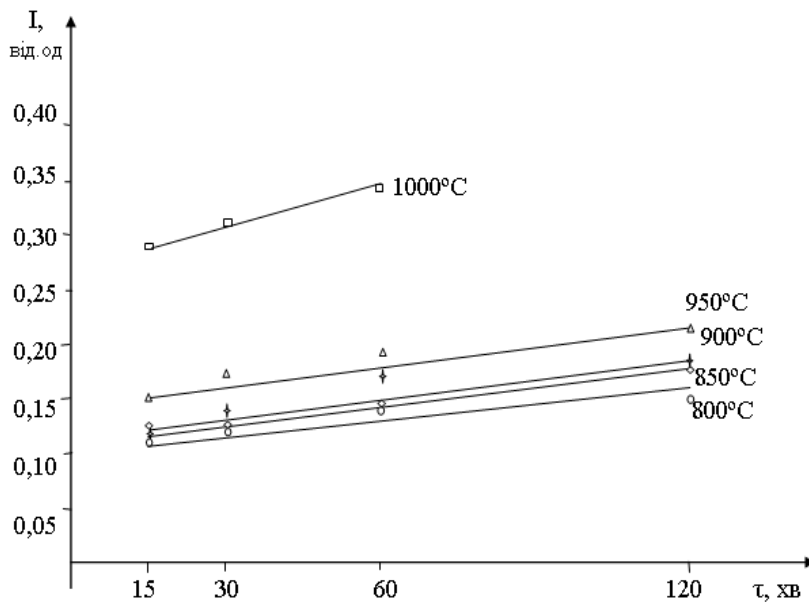


Рис. 5. Залежність швидкості реакції фазоутворення від температури та часу витримки

Встановлено, що процеси фазоутворення в барійвмісному цементі відбуваються за рахунок реакцій у твердій фазі, швидкість яких задовільно описується рівнянням Гінстлінга-Брун-штейна. Проведеними рентгенофазовими дослідженнями сировинних сумішей, випалених при різних температурах і часі витримки встановлено, що в результаті взаємодії оксиду барію з оксидами алюмінію та заліза в сировинній суміші заданого фазового складу основними фазами є гексаферит та

моноалюмінат барію (рис. 6).

За допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу проведено дослідження продуктів гідратації барійвмісного цементу. На основі термографічного методу аналізу (рис. 7) встановлено, що для гідратованого цементу у віці 1 доби при температурах 140 та 160 °C має місце ендотермічні ефекти, які характеризують ступінчастий процес зневоднення гідроалюмінатів барію  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для гідратованого цементу у віці 7 діб відмічається ендотермічний ефект при температурі 160 °C, що відповідає частковому зневодненню  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При температурі 260 °C спостерігається ендотермічний ефект, що характеризує часткове розкладання гелеподібного  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а при температурі 530 °C відбувається видалення конституційної води з  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Екзотермічний ефект при температурі 730 °C відповідає зневодненню  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і переходу в  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Для гідратованого цементу у віці 28 діб при температурі 240 °C відмічається ендотермічний ефект, що відповідає зневодненню  $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і переходу в  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при температурі 270 °C відмічається ендотермічний ефект, що відповідає частковому розкладанню  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а при температурі 520 °C ендотермічний ефект характеризує повну дегідратацію  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Екзотермічні ефекти при температурах 780 та 800 °C відповідають твердофазному переходу в  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , рекристалізації й збільшенню моноалюмінату барію.

Спектроскопічним методом аналізу (рис. 8) підтверджено утворення гідроалюмінатів барію, про що свідчать полоси поглинання в області спектру: 4,08; 4,35; 5,09; 6,32; 6,57; 7,03; 8,0; 8,67  $\text{m}^{-1}$ . Непрореагований моноалюмінат барію ідентифікується полосою поглинання в області спектру 7,41  $\text{m}^{-1}$ . Полоси поглинання в області спектру 35,4; 34,8; 16,4  $\text{m}^{-1}$  відповідають валентним та деформаційним коливанням ОН-груп.

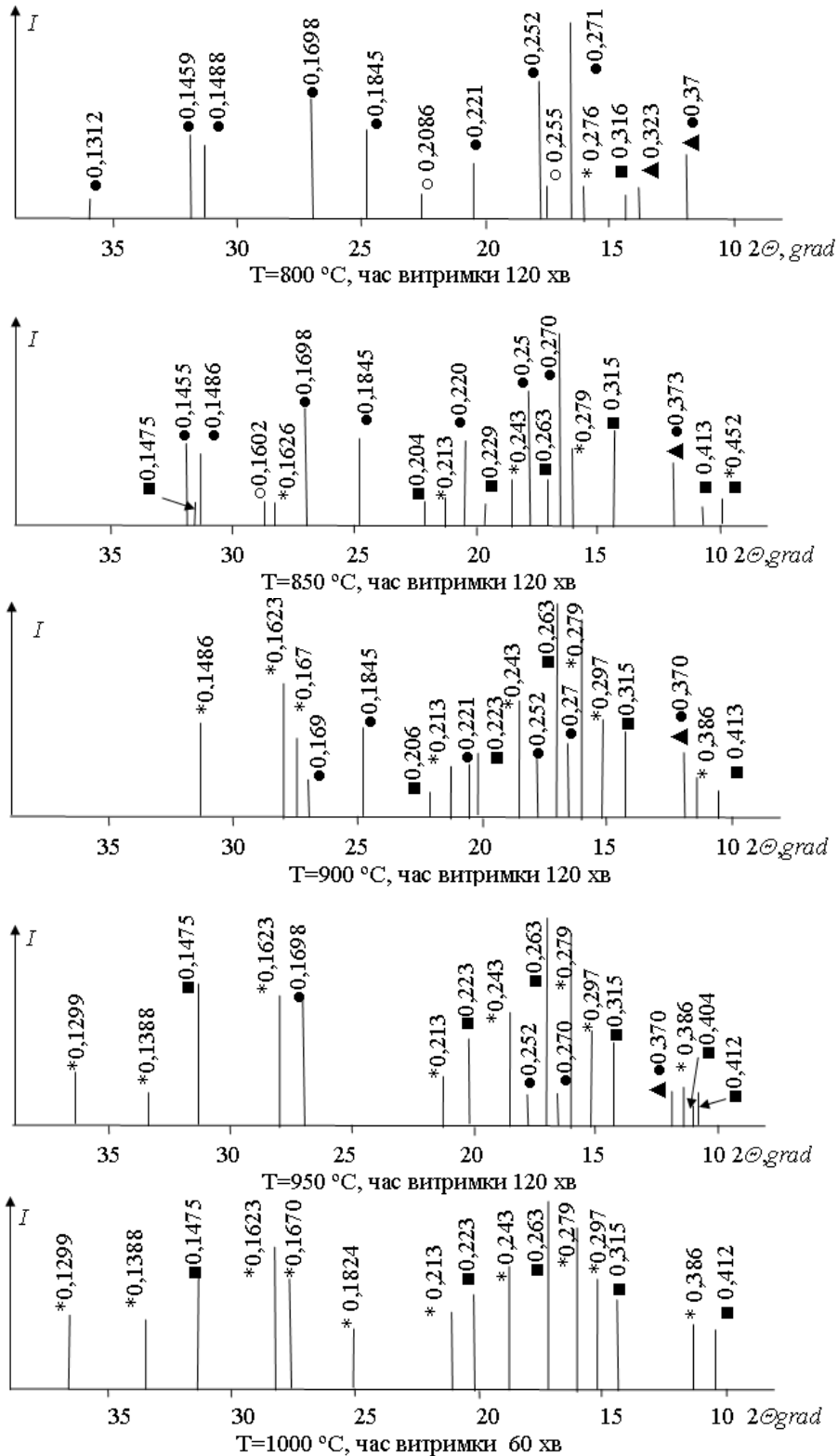


Рис. 6. Штрих-рентгенограми зразків, випалених при різних температурах та максимальному часу витримки: ▲ –  $BaCO_3$ ; ● –  $Fe_2O_3$ ; ○ –  $Al_2O_3$ ; \* –  $BaFe_{12}O_{19}$ ; ■ –  $BaAl_2O_4$

На основі отриманих результатів дослідження встановлено, що основними продуктами тверднення барійвмісного цементу є гідроалюмінати барію різної основності:  $BaAl_2O_4 \cdot 6H_2O$ ,  $BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$ ,  $BaAl_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $2BaO \cdot Al_2O_4 \cdot 5H_2O$ , а також

$Al(OH)_3$  в колоїдному та кристалічному стані. Саме поєднання цих фаз забезпечує необхідну міцність цементного каменю.

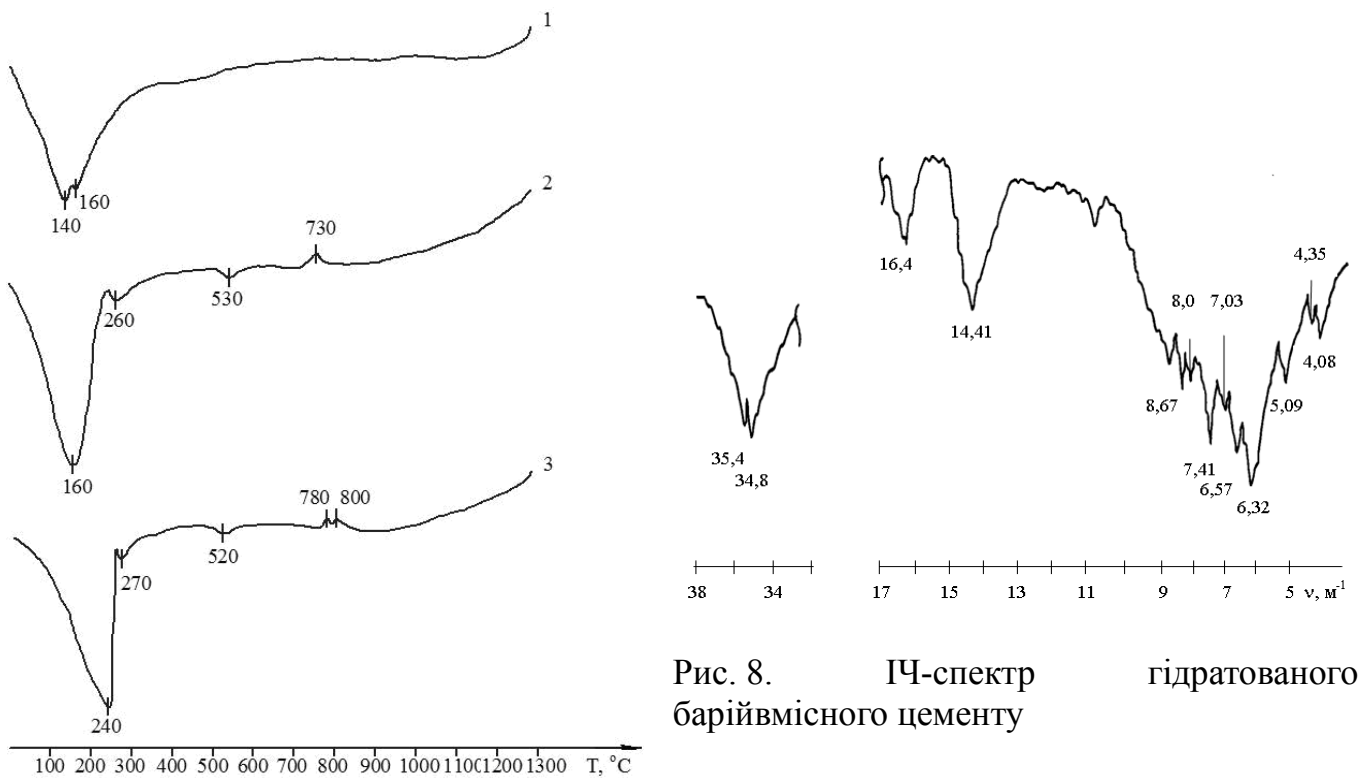


Рис. 8. ІЧ-спектр гідратованого барійвмісного цементу

Рис. 7. Термограми гідратованого барійвмісного цементу у віці: 1 – 1 доба, 2 – 7 діб, 3 – 28 діб

У цьому розділі роботи представлено результати фізико-технічних випробувань розроблених барійвмісних цементів на основі композиції системи  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ , обрано заповнювач та розроблено склади захисних бетонів на основі барійвмісного цементу, досліджено їх фізико-технічні властивості отриманих бетонів.

Проведено випробування феромагнітних властивостей розробленого барійвмісного цементу в умовах кафедри електроізоляційної та кабельної техніки НТУ «ХПІ», результати наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-технічні і феромагнітні характеристики барійвмісного цементу

№ п/п	Показники	Розроблений барійвмісний цемент	Феромагнітна кераміка
1	Залишкова індукція, Тл	0,21	0,28
2	Коерцитивна сила, кА/м	340	276
3	Питомий електричний опір, Ом·м	$1,5 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$
4	Температура Кюрі, °С	465	320

Отримані результати досліджень свідчать, що розроблені барійвмісні цементи з феромагнітними властивостями можуть бути використані як зв'язка при виробництві

магнітних індикаторів, датчиків, які використовуються в промисловості, а також при виробництві композиційних феромагнітних матеріалів різної конфігурації.

З метою отримання захисних бетонів на основі розробленого барійвмісного цементу з феромагнітними властивостями використовували синтезований гексаферит барію як заповнювач. На основі проведеного комплексу фізико-хімічних методів аналізу заповнювача встановлено, що основною фазою є гексаферит барію. Отриманий заповнювач характеризується високою щільністю –  $5280 \text{ кг/м}^3$ , низькою поруватістю – до 1 %, що дозволяє використовувати його при виготовленні захисних бетонів.

З метою отримання захисного бетону високої міцності, щільності й однорідності, що забезпечують необхідну експлуатаційну надійність виробам, проведено підбір раціонального гранулометричного складу заповнювача. За допомогою симплекс-гранчастого методу планування експерименту визначено кількісне співвідношення суміжних фракцій заповнювача. На основі експериментальних даних виведені рівняння регресії залежності міцності і пористості бетонів від кількісного і гранулометричного співвідношення фракцій заповнювача. За результатами математичної обробки експерименту побудована діаграма «склад – властивість» і лінії однакового рівня для міцності та поруватості, що дозволило визначити оптимальну кількість співвідношення суміжних фракцій заповнювача бетону.

Проведено випробування на базі лабораторії ТОВ «Кермет–У» фізико-технічних властивостей розроблених складів бетонів на основі барійвмісного цементу раціонального складу як зв'язки та гексафериту барію як заповнювача (табл. 3).

В результаті досліджень встановлено, що отримані бетони на основі розробленого цементу з феромагнітними властивостями та заповнювача гексафериту барію можуть бути рекомендовані як захисні композиційні матеріали складної конфігурації в різних галузях промисловості, про що свідчить акт випробувань зразків експериментальних марок бетонів.

Таблиця 3

Результати випробувань складів захисних бетонів

Компоненти суміші та показники властивостей	Барійвмісний цемент	Склади бетонної суміші		Гексаферит барію
		1	2	
Хімічний склад, мас. %:				
BaO	23,04	18,42	16,10	13,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,99	3,99	2,00	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,97	77,59	81,90	86,21
Мінералогічний склад, мас. %:				
моноалюмінат барію	20	10	5	–
гексаферит барію	80	90	95	100
Міцність, МПа	54	45	38	80
Коерцитивна сила, кА/м	340	315	310	300
Температура Кюрі, °С	465	466	466	467
Тангенс кута діелектричних втрат, tgε	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
Питомий електричний опір, Ом·м	$1,5 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$
Залишкова індукція, Тл	0,21	0,20	0,20	0,19

Проведено дослідження захисних властивостей зразків барійвмісного цементу та бетону на його основі (заповнювач – гексаферит барію) на базі лабораторії ТОВ НВП «ДОМІНАНТА» (рис. 9). Встановлено, що запропоновані матеріали порівняно з керамічною плиткою в залежності від товщини зменшують електромагнітне випромінювання до 27 дБ в діапазоні частот 80-100 кГц та можуть використовуватися як штукатурний матеріал для захисту персоналу та технічних об'єктів від негативного впливу електромагнітного випромінювання радіочастотного діапазону.

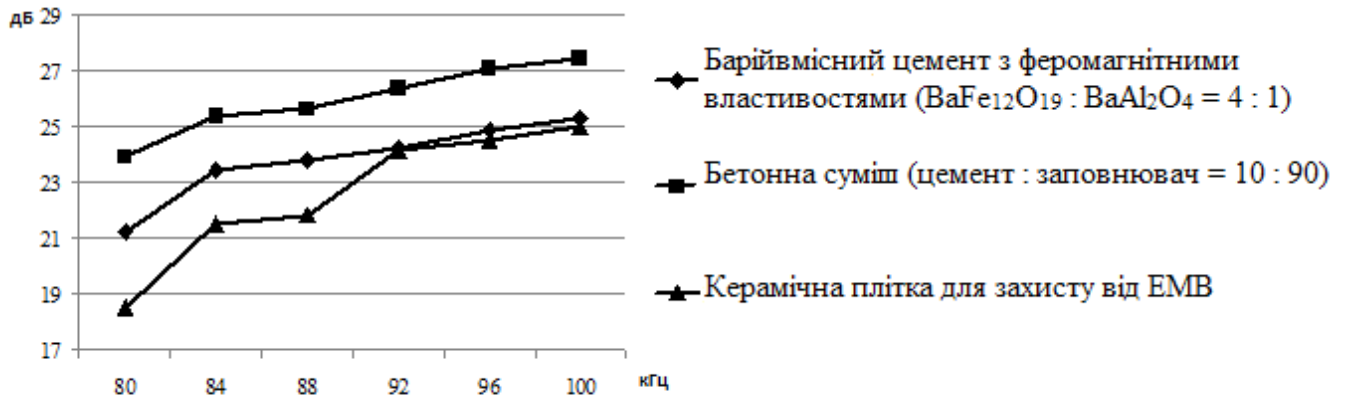


Рис. 9. Залежність коефіцієнту екранування матеріалів від частоти електромагнітного випромінювання

У додатках наведено акти випуску експериментальних партій спеціальних барійвмісних цементів, акти випробовувань розроблених матеріалів, технічні умови та технологічний регламент на виробництво барійвмісного цементу і заповнювача, акти випробовувань захисних бетонів, акт впровадження барійвмісного цементу та бетону на його основі, довідка про впровадження наукових результатів у навчальний процес.

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу – розробка феромагнітних в'язучих матеріалів з заданим комплексом фізико-механічних та фізико-технічних характеристик, які регулюються технологічними параметрами, на основі композицій системи BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

За результатами проведеного комплексу досліджень були сформульовані наступні висновки:

1. Теоретично обґрунтовано можливість створення спеціальних барійвмісних цементів на основі композицій трикомпонентної системи BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в області субсолідуса та сформульовані основні принципи синтезу захисних цементів.

2. Сформовано базу термодинамічних констант сполук системи BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, досліджено термодинамічну оцінку спрямованості протікання твердофазних реакцій обміну у данній системі. Проведено експериментальну перевірку співіснування фаз системи по бінарним перерізам: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – Ba<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Встановлено, що в області, обмеженій сполуками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, при температурі 1300 °С утворюється ряд твердих розчинів, основою яких є Ba<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>9</sub><sup>3+</sup>Al<sub>11</sub>O<sub>34</sub>.



3. Проведено теоретичні та експериментальні дослідження в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в області субсолідуса та здійснено її триангуляцію при температурі  $1300^\circ\text{C}$ . Розраховано і проаналізовано геометро-топологічні характеристики системи з урахуванням розбиття її на 12 елементарних трикутників. Встановлено, що найбільш технологічно раціональним є елементарний трикутник  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$  з найменшим ступенем асиметрії і найбільшою площею, який містить фази, що мають високу температуру плавлення, гідравлічну активність і захисні властивості.

4. Проведено термодинамічні та експериментальні дослідження можливості існування потрійних сполук в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  та встановлено, що в даній системі існують дві потрійні сполуки  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_9^{3+}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$  і  $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$  у вигляді ряду твердих розчинів.

5. На підставі аналізу оцінки температур і складів евтектик бінарних і потрійних перетинів даної системи визначено оптимальні перерізи для отримання захисних в'язучих матеріалів. Встановлено концентраційну область  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$  досліджуваної системи, яка містить сполуки, котрі забезпечують матеріалам, що розробляються, захисні ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) та в'язучі ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) властивості. Отримані барійвмісні цементи є високоміцними – до 54 МПа; швидкотужавіючими – початок тужавіння від 35 до 50 хв, кінець – від 1 год 20 хв до 1 год 40 хв; в'язучими повітряного тверднення з низьким водоцементним співвідношенням 0,12 – 0,14.

6. Досліджено особливості протікання процесів фазоутворення спеціальних барійвмісних цементів та встановлено, що твердофазні реакції фазоутворення починають протікати з помітною швидкістю вище температури  $800^\circ\text{C}$  і повністю закінчуються при температурі  $1000^\circ\text{C}$ . Визначено, що для всіх значень температур швидкість сумарної взаємодії близька до лінійної функції, переважну роль у механізмі відіграють дифузійні процеси. Встановлено, що основними клінкерними мінералами в'язучого є гексаферит та моноалюмінат барію.

7. За допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу досліджені продукти гідратації барійвмісного цементу та встановлено, що основними продуктами тверднення барійвмісного цементу є гідроалюмінати барію різної основності:  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а також  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в колоїдному та кристалічному стані. Їх поєднання і забезпечує необхідну міцність цементного каменю.

8. Досліджено феромагнітні характеристики отриманого барійвмісного цементу: залишкова індукція – 0,21 Тл; коерцитивна сила – 340 кА/м; питомий електричний опір –  $1,5 \cdot 10^5$  Ом·м; температура Кюрі складає  $465^\circ\text{C}$ , та встановлено, що запропонований барійвмісний цемент в залежності від товщини зменшує електромагнітне випромінювання до 25 дБ у діапазоні частот 80 – 100 кГц.

9. Розроблено склади бетонів на основі розробленого барійвмісного цементу з феромагнітними властивостями і гексафериту барію як заповнювача (щільність –  $5280 \text{ кг/м}^3$ , поруватість – до 1 %) та встановлено, що отримані бетони мають високу міцність (38 – 45 МПа), задовольняють вимогам за феромагнітними характеристиками (коерцитивна сила – 310 – 315 кА/м; питомий електричний опір –  $1,2 - 1,3 \cdot 10^5$  Ом·м; температура Кюрі складає  $466^\circ\text{C}$ ; залишкова індукція – 0,2 Тл) та зменшують електромагнітне випромінювання до 27 дБ в залежності від товщини матеріалу в діапазоні частот 80 – 100 кГц.

Теоретичні, технологічні та методологічні результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри охорони праці та навколишнього середовища УкрДУЗТ під час лекційних та практичних занять з дисциплін «Хімія», «Основи охорони праці», «Основи екології», а також на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ» при викладанні дисциплін «Загальна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» та «Кераміка технічного та біомедичного призначення, радіаційностійкі матеріали».

Економічний ефект від впровадження результатів досліджень склав 266746 грн/год.

Здобувач висловлює щире подяку головному науковому співробітнику кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», доктору технічних наук, професору Шабановій Галині Миколаївні за консультативну підтримку при узагальненні теоретичних та експериментальних даних.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Основні:

1. Иващенко М.Ю. Термодинамическая база данных соединений типа  $RO \cdot Cr_2O_3$  ( $R - Mg, Ca, Sr, Ba$ ) / М.Ю. Иващенко, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, З.И. Ткачева, И.В. Гуренко, А.Ю. Рожено // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного». – Х.: Каравела, 2007. – № 107. – С. 147 – 155.

*Особистий внесок:* визначення термодинамічної бази даних сполук барію.

2. Иващенко М.Ю. Особенности процессов фазообразования в известково-песчаных смесях в присутствии добавок / М.Ю. Иващенко, Г.Н. Шабанова, Э.С. Геворкян, О.В. Костыркин, С.А. Киселева // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – Харків, 2011. – Вип. 125. – С. 146 – 150.

*Особистий внесок:* проведення розрахунків константи швидкості реакції мінералоутворення та значення енергії активації.

3. Иващенко М.Ю. Теоретические аспекты создания материалов для защиты от электромагнитных излучений / М.Ю. Иващенко, О.В. Костыркин, М.О. Костенко // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – Харків, 2011. – Вип. 127. – С. 15 – 17.

*Особистий внесок:* проведення аналізу науково-технічної літератури з питань існуючих захисних матеріалів.

4. Иващенко М.Ю. Уточнение субсолидусного строения системы  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$  / М.Ю. Иващенко, Г.Н. Шабанова, М.И. Ворожбян, О.В. Костыркин, С.А. Киселева // Вісник НТУ «ХПІ», 2012. – № 63 (969) 2012. – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 27 – 32.

*Особистий внесок:* проведення розрахунків термодинамічних даних алюмінатів та феритів барію.

5. Иващенко М.Ю. Оценка температур и составов эвтектик бинарных и тройных сечений системы  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$  / М.Ю. Иващенко, Г.Н. Шабанова, М.И. Ворожбян, О.В. Костыркин // Вісник НТУ «ХПІ», 2013. – № 47 (1020) 2013. – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 57 – 62.

*Особистий внесок:* побудування поверхні ліквідуса бінарних та потрійних евтектик системи  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ .

6. Иващенко М.Ю. Теоретические и экспериментальные исследования возможности существования тройного соединения  $BaAlFe_{11}O_{19}$  в системе  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$  / М.Ю. Иващенко, Г.Н. Шабанова, М.И. Ворожбян, О.В. Костыркин, Н.С. Цапко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология, 2014. – № 2. – С. 49 – 52.

*Особистий внесок:* проведення розрахунків термодинамічних констант потрійної сполуки  $BaAlFe_{11}O_{19}$  в системі  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ .

7. Иващенко М.Ю. Будівельні матеріали як захист від негативного впливу електромагнітного випромінювання / М.Ю. Иващенко, М.І. Ворожбіян, О.В.Костиркін // Комунальне господарство міст. – 2015. – № 120(1). – (Серія: Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика). – С. 107 – 109.

*Особистий внесок:* проведення аналізу останніх досліджень з питань захисних будівельних матеріалів.

**Додаткові:**

8. Пат. 90619 U. Україна, МПК С 04 В 14/00. Бетонна суміш / М.Ю. Иващенко, М.І. Ворожбіян, Г.М. Шабанова, О.В. Костиркін, В.М. Сударський; заявник та патентовласник УкрДАЗТ; № у 201311713; заявл. 04.10.2013; опубл. 10.06.2014; бюл. №11.

2 с.

*Особистий внесок:* визначення фізико-технічних характеристик складів бетонної суміші.

**Публікації у міжнародних виданнях чи у збірниках, що включені до міжнародних наукометричних баз:**

9. Иващенко М.Ю. Термодинамический анализ субсолидусного строения системы  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$  / М.Ю. Иващенко, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков, О.В. Костыркин // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2011. – № 9. – С. 16 – 20.

*Особистий внесок:* проведення термодинамічних розрахунків твердофазних реакцій в системі  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ .

10. Иващенко М.Ю. Исследование процессов минералообразования барийсодержащих цементов на основе моноалюмината и гексаферрита бария / М.Ю. Иващенко, Г.Н. Шабанова, М.И. Ворожбян, О.В. Костыркин, Н.С. Цапко // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 51(1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 73 – 79.

*Особистий внесок:* дослідження перебігу процесів фазоутворення барійвмісних клінкерів.

**Апробаційного характеру (доповіді на конференціях):**

11. Иващенко М.Ю. Барийферритсодержащие вяжущие материалы для защиты от электромагнитных излучений / М.Ю. Иващенко, О.В. Костыркин, Г.Н. Шабанова, М.И. Ворожбян // Матеріали V Міжнар. наук.-практ. конф. «Безпека життєдіяльності людини як умова сталого розвитку сучасного суспільства», 5 – 7 червня 2013 р.: Науково-техн. збірник. – К.: Основа, 2013. – С. 182 – 185.

*Особистий внесок:* проведення дослідження захисних властивостей барійферитвмісних в'язучих матеріалів.

12. Иващенко М.Ю. Барийжелезосодержащие вяжущие материалы на основе отходов / М.Ю. Иващенко, Г.Н. Шабанова, М.И. Ворожбян, О.В. Костыркин //

Материалы XX юбилейной (ежегодной) Междунар. науч.-техн. конф. «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов»,

11 – 15 июня 2012 г.: г. Бердянск. – Сб. науч. тр. – Х.: УкрВОДГЕО, 2012. – С. 344 – 348.

*Особистий внесок:* визначення можливості використання відходів промисловості для отримання барійзалізовмісних в'язучих матеріалів.

13. Иващенко М.Ю. Самоотвердеющие композиции для защиты от электромагнитных излучений / М.Ю. Иващенко, О.В. Костыркин, Г.Н. Шабанова // Материали

IV Міжнар. наук.-практ. конф. «Безпека життєдіяльності людини як умова сталого розвитку сучасного суспільства», 8 – 9 червня 2011 р.: Науково-техн. зб. – К.: Основа, 2011. – С. 221 – 224.

*Особистий внесок:* проведення порівняльної характеристики існуючих захисних композиційних матеріалів.

14. Иващенко М.Ю. Термодинамические характеристики хромитов щелочноземельных элементов / М.Ю. Иващенко, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, А.О. Нагорный // Материали Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», 25 – 26 апреля 2007 г.: Тез. докл. – Х.: Каравелла, 2007. – С. 50 – 51.

*Особистий внесок:* проведення термодинамічних розрахунків для сполук барію.

15. Иващенко М.Ю. Фізико-хімічні основи створення композиційних систем для захисту від електромагнітного випромінювання / М.Ю. Иващенко, О.В. Костиркін // Материали III Міжнар. наук.-метод. конф. НТУ «ХП» «Безпека людини у сучасних умовах», 8 – 9 грудня 2011 р.: Тез. доп. – Х.: «Міськдрук», 2011. – С. 92 – 93.

*Особистий внесок:* проведення дослідження захисних властивостей феритів барію.

16. Иващенко М.Ю. Термодинамические исследования строения системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  / М.Ю. Иващенко, О.В. Костыркин // Материали IV Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 4 – 6 квітня 2012 р.: Тез. доп. – К., 2012. – С. 57.

*Особистий внесок:* визначення особливостей протікання твердофазових обмінних реакцій в даній системі.

17. Иващенко М.Ю. Анализ будови системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  / М.Ю. Иващенко, О.В. Костиркін // Материали 74-ї Міжнар. наук.-техн. конф., 11 – 13 квітня 2012 р.: Тез. доп. – Зб. наук. праць. – УкрДАЗТ: Харків, 2012. – Вип. 129. – С. 273 – 274.

*Особистий внесок:* проведення тріангуляції системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

18. Иващенко М.Ю. Оцінка температур та складів евтектик перспективних областей трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  / М.Ю. Иващенко, Г.М. Шабанова, М.І. Ворожбіян, О.В. Костиркін // Материали 75-ї Міжнар. наук.-техн. конф.,

24 – 25 квітня 2013 р.: Тез. доп. – Зб. наук. праць. – УкрДАЗТ: Харків, 2013. – Вип. 136. – С. 393.

*Особистий внесок:* проведення розрахунків температур та складів евтектик бінарних та потрійних сполук системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

19. Иващенко М.Ю. Прогнозування складів спеціальних цементів для захисту від електромагнітного випромінювання / М.Ю. Иващенко, О.В. Костиркін,

М.І. Ворожбіян // Тези доповідей 73 Міжнар. наук.-прак. конф. «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту», м. Дніпропетровськ, 23 – 24 травня 2013 р. – Д.: ДІТ, 2013. – С. 259 – 260.

*Особистий внесок:* визначення складів спеціальних в'язучих матеріалів з захисними властивостями.

20. Иващенко М.Ю. Ферромагнитные материалы для защиты от электромагнитного излучения / М.Ю. Иващенко, О.В. Костыркин, М.И. Ворожбиян // Матеріали V Міжнар. наук.-метод. конф. НТУ «ХП» «Безпека людини в сучасних умовах», 5 – 7 грудня 2013 р.: Тез. доп. – Харків, НТУ «ХП», 2013. – С. 87 – 89.

*Особистий внесок:* визначення ферромагнітних властивостей спеціальних в'язучих матеріалів.

21. Иващенко М.Ю. Дослідження процесів фазоутворення в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  / М.Ю. Иващенко, Г.М. Шабанова, М.І. Ворожбіян, О.В. Костиркін // Матеріали 76-ї Міжнар. наук.-техн. конф., 15 – 17 квітня 2014 р.: Тез. доп. – Зб. наук. праць. – УкрДАЗТ: Харків, 2014. – Вип. 143. – С. 270 – 271.

*Особистий внесок:* проведення розрахунків енергії активації та виведення рівняння константи швидкості реакції.

22. Иващенко М.Ю. Возможность существования тройного соединения  $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$  в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  / М.Ю. Иващенко, Г.Н. Шабанова, М.И. Ворожбиян, О.В. Костыркин // Матеріали XXII Міжнар. наук.-практ. конф. «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», Ч.ІІ (15 – 17 жовтня 2014 р.) Харків, НТУ «ХП». – С. 284.

*Особистий внесок:* проведення розрахунків вільної енергії Гіббса реакцій утворення потрійної сполуки  $\text{BaAlFe}_{11}\text{O}_{19}$  в системі  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

23. Иващенко М.Ю. Барийсодержащий цемент с ферромагнитными свойствами на основе моноалюмината и гексаферрита бария / М.Ю. Иващенко, Г.Н. Шабанова, М.И. Ворожбиян, О.В. Костыркин // Матеріали Всеукраїнської наук.-практ. конф. «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології», 20 – 21 листопада 2014 р.: Тез. доп. – К.: НУХТ, 2014. – С. 134 – 135.

*Особистий внесок:* дослідження властивостей цементів на основі моноалюмінату та гексафериту барію.

24. Иващенко М.Ю. Композиционный материал с ферромагнитными свойствами / М.Ю. Иващенко, М.И. Ворожбиян // Матеріали VI Міжнар. наук.-метод. конф. НТУ «ХП» «Безпека людини в сучасних умовах», 4 – 5 грудня 2014 р.: Тез. доп. – Харків, НТУ «ХП», 2014. – С. 137 – 138.

*Особистий внесок:* дослідження властивостей заповнювача на основі гексафериту барію.

25. Иващенко М.Ю. Специальные в'язучі матеріали для захисту від шкідливих факторів / М.Ю. Иващенко, М.І. Ворожбіян, Г.М. Шабанова // Матеріали 77-ї Міжнар. наук.-техн. конф., 21 – 22 квітня 2015 р.: Тез. доп. – Зб. наук. праць. – УкрДУЗТ: Харків, 2015. – Вип. 151. – С. 125.

*Особистий внесок:* проведення фізико-механічних та технічних випробувань бетонних зразків.

## АНОТАЦІЇ

**Іващенко М.Ю. Цементи на основі композицій системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  для захисту від електромагнітного випромінювання. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби. – Український державний університет залізничного транспорту, МОН України, Харків, 2015.

Дисертація присвячена питанням створення нових ефективних цементів на основі композицій системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  для захисту від електромагнітного випромінювання. Отримання спеціальних цементів базувалось на попередніх теоретичних дослідженнях трикомпонентної системи  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  в області субсолідусу. Здійснено термодинамічну оцінку твердофазних реакцій в системі, надано геометро-топологічну характеристику фаз системи, доведено існування двох потрійних сполук в системі у вигляді ряду твердих розчинів. Базуючись на проведених теоретичних дослідженнях отримано барійвмісні цементи, які є високоміцними – міцність при стиску до 54 МПа через 28 діб тверднення; швидкоутужавіючими – початок тужавіння 35-50 хв, кінець – 1 год 20 хв – 1 год 40 хв; швидкоотверднувачими – міцність при стиску у віці 3 діб тверднення – до 22,7 МПа; в'язучими повітряного тверднення з низьким водоцементним співвідношенням – 0,12 – 0,14; мають коерцитивну силу – 340 кА/м; питомий електричний опір –  $1,5 \cdot 10^5$  Ом·м; температуру Кюрі – 465 °С. Отримано бетони на основі розробленого барійвмісного цементу та гексафериту барію як заповнювача, що мають високі показники екранування електромагнітного випромінювання в діапазоні частот 80 – 100 кГц.

**Ключові слова:** структура, властивості, склад, фазоутворення, закономірності, система, тверднення, цемент, бетон.

**Иващенко М.Ю. Цементы на основе композиций системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  для защиты от электромагнитного излучения. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Украинский государственный университет железнодорожного транспорта, МОН Украины, Харьков, 2015.

Диссертация посвящена вопросам создания новых эффективных цементов на основе композиций системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  для защиты от электромагнитного излучения.

Сформирована база термодинамических данных, проведена теоретическая оценка направленности и установлена вероятность протекания комплекса твердофазных реакций в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Теоретически и экспериментально доказана стабильность коннод системы до 1300 °С. Доказано существование двух тройных соединений в системе в виде ряда твердых растворов. Проведена полная триангуляция системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  при температуре 1300 °С. Рассчитаны и проанализированы геометро-топологические характеристики системы с учетом разбиения ее на 12 элементарных треугольников.

Определена концентрационная область системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , ограниченная фазами  $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и перспективная для получения специальных защитных цементов. Разработаны физико-химические основы получения новых специальных цементов из сырьевой смеси, состоящей из углекислого бария, глинозема

и оксида железа (III). Получены барийсодержащие цементы, которые являются высокопрочными – до 54 МПа; быстросхватывающимися – начало схватывания 35 – 50 мин, конец – 1 час 20 мин – 1 час 40 мин; быстротвердеющими – прочность при сжатии в возрасте 3 суток твердения – до 22,7 МПа; вяжущими воздушного твердения с низким водоцементным отношением 0,12 – 0,14.

Установлены особенности протекания процессов фазообразования в барийсодержащем клинкере рационального фазового состава:  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  (20 масс. %) –  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (80 масс. %). Выявлено, что твердофазные реакции клинкерообразования начинают протекать с заметной скоростью выше температуры 800 °С и полностью завершаются при температуре 1000 °С. Определено, что для всех значений температур скорость суммарного взаимодействия близка к линейной функции и преобладающую роль в механизме выполняют диффузионные процессы. Исследованы процессы гидратации барийсодержащего цемента и установлены основные продукты гидратации, включающие совокупность гидроалюминатов бария различной основности, что определяет высокие прочностные и эксплуатационные свойства цементного камня.

Проведены испытания ферромагнитных свойств полученных барийсодержащих цементов: остаточная индукция – 0,21 Тл; коэрцитивная сила – 340 кА/м; удельное электрическое сопротивление –  $1,5 \cdot 10^5$ ; температура Кюри составляет 465 °С. Полученные результаты исследований свидетельствуют о том, что данные цементы могут использоваться в качестве связки при производстве ферромагнитных материалов, а также при получении защитных композиционных материалов различной конфигурации. По результатам опытно-промышленных испытаний на базе лаборатории

ООО «Кермет-У» бетонных образцов, полученных на основе разработанного барийсодержащего цемента с ферромагнитными свойствами и гексаферрита бария как заполнителя, установлено, что полученные бетоны обладают достаточно высокой прочностью, необходимым комплексом ферромагнитных характеристик и могут быть рекомендованы как защитные композиционные материалы сложной формы. Проверена возможность применения барийсодержащего цемента рационального фазового состава и бетона на его основе в качестве штукатурного материала для уменьшения воздействия электромагнитного излучения на персонал и технические объекты. В результате исследования установлено, что полученные материалы обладают высокими показателями экранирования электромагнитного излучения (до 27 дБ) в диапазоне частот 80 – 100 кГц.

**Ключевые слова:** структура, свойства, состав, фазообразование, закономерности, система, твердение, цемент, бетон.

**Ivashchenko M.Y. Cements based on the compositions of  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  system for the protection from electromagnetic radiation. – The manuscript.**

The thesis of a candidate's degree of technical sciences by speciality 05.23.05 – building materials and products. – Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkov, 2015.

The dissertation is devoted to the problems of creation of new cements based on the compositions of  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  system for the protection from electromagnetic radiation. The special cements obtaining was preceded by the theoretical study of the three-component system  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  in the subsolidus region. Thermodynamic estimation of

solid-phase reactions in the system has been fulfilled; geometro-topological characteristics of system phases has been given; the existence of two ternary compounds in the system as a number of solid solutions has been proved. Based on the conducted theoretical studies barium-containing cements have been obtained. They proved to be high-strength – compressive strength is up to 54 MPa after 28 days of hardening; quick-setting ones – the start of seizing is 30 – 50 min, the end is 1h 20 min – 1 h 40 min; quickly hardening – compressive strength after 3 days is up to 22,7 MPa; binders of air-hardening with low water-cement ratio – 0,12 – 0,14; coercive force – 340 kA/m; electrical resistance –  $1,5 \cdot 10^5$  Ohm·m; Curie temperature is equal to 465 °C. Concretes based on the developed barium-containing cement and barium hexaferrite as a aggregate have high characteristics of electromagnetic radiation screening in the frequency range of 80 – 100 κGz.

**Key words:** structure, properties, composition, phase formation, regularities, system, hardening processes, cement, concrete.



ІВАЩЕНКО МАРИНА ЮРІЇВНА

УДК 666.946

**ЦЕМЕНТИ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ  $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$  ДЛЯ  
ЗАХИСТУ ВІД ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ****АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Надруковано згідно з оригіналом

Відповідальний за випуск Коваленко Т.О.

Підписано до друку 25.09.15 р.  
Формат паперу 60x84 1/16 Друк. різнограф.  
Папір офсетний. Наклад 130 прим.  
Зам. № 418. Безкоштовно.

---

Видавництво УкрДУЗТ.  
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 2874 від 12.06.2007 р.  
61050, м. Харків, майдан Фейєрбаха, 7.  
Друкарня УкрДУЗТу, 61050, м. Харків, майдан Фейєрбаха, 7.

---