

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ
(повне найменування вищого навчального закладу)

ФАКУЛЬТЕТ ОПЕРАТИВНО-РЯТУВАЛЬНИХ СИЛ
(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ
(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Пояснювальна записка

до дипломної роботи
за освітнім ступенем бакалавра
(освітньо-кваліфікаційний рівень)

На тему: «Розробка захисних цементівна основі сполук барію»

Виконав: здобувач вищої освіти 4 курсу за
освітнім ступенем бакалавра,
Групи ХТ-15-242
галузь знань (спеціальності)
0513«Хімічна технологія та інженерія»
6.051301«Хімічна технологія»
(шифр і назва напрямку підготовки, спеціальності)
Бойкінич О.С.
(прізвище та ініціали)

Керівник: Христинч О.В.
(прізвище та ініціали)

Рецензент: Шабанова Г.М.
(прізвище та ініціали)

Харків 2019 року

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

(повне найменування вищого навчального закладу)

ФАКУЛЬТЕТ ОПЕРАТИВНО-РЯТУВАЛЬНИХ СИЛ

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Освітній ступень бакалавра

Галузь знань 0513«Хімічна технологія та інженерія»

(шифр і назва)

Спеціальність 6.051301«Хімічна технологія»

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник кафедри СХ та ХТ

О.В. Тарахно

“ ”

2019 року

**ЗАВДАННЯ
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ**

Бойкінич Ольга Сергіївна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи): «Розробка захисних цементів на основі сполук барію»

Керівник роботи Христинч Ольга Валеріївна, ст. викладач, к.т.н.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “ ” 2019 року №40

2. Строк подання курсантом роботи: _____

3. Вихідні дані до роботи _____

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) _____

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Презентаційний матеріал на слайдах

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада Консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	Завдання прийняв
4			

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			

Здобувач вищої освіти

Керівник роботи

Бойкінич О.С.

(підпис)

(прізвище та ініціали)

Христич О.В.

(підпис)

(прізвище та ініціали)

ЗМІСТ

ВСТУП

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД. РЕФЕРАТ.

1.1 Технічні вимоги, що висуваються до матеріалів для атомної енергетики.

1.2 Проблеми захисту від іонізуючих випромінювань

1.3 Наслідки аварія на четвертому енергоблоці Чорнобильської АЕС 26 квітня

1986 р.

1.4 Вогнетривкі цементи та бетони.

1.5.Актуальність розробки нових спеціальних матеріалів для захисту від іонізуючих випромінювань.

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ

І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.

2.1. Характеристика вихідних сировинних матеріалів

2.2 Методи досліджень

РОЗДІЛ 3. ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДІВ БАРИЙВМІСНОГО ЦЕМЕНТУ І ЙОГО ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.

3.1. Розрахунок сировинних композицій і синтез цементів системи ВаО – Al₂O₃

3.2 Розрахунок коефіцієнта масового поглинання для сполук системи.

3.3 Оцінка температур і складів евтектик у системі ВаО - MgO - Al₂O₃.

3.4. Дослідження фізико-механічних і технічних властивостей цементів.

3.5. Висновок за розділом

РОЗІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ.

4.1. Загальна характеристика умов здійснення дослідження.

4.2 Промислова санітарія.

4.3 Заходи безпеки.

4.4 Висновок до розділу.

ВИСНОВКИ

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.

Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата	НУЦЗУ.2.15-03 СХ та ХТ РПЗ-10			
Розробив	Плетюк				Розробка складу вогнестійкого покриття по костюмах пожежних в системі золь SiO ₂ -антипірени	Лім.	Лист	Листів
Перевірив	Скородумова						4	48
Н. Контр.	Скородумова				ХТкс-15-242			
Затверд.	Тарахно							

ВСТУП

Наявність в Україні обмежених запасів органічних копалин і дешевих альтернативних джерел електроенергії не дозволяє в найближчому майбутньому відмовитися від АЕС. Разом з тим без вирішення енергетичної проблеми Україні буде важко вирватися з економічної кризи і увійти до Європейського Союзу, оскільки за досвідом розвинених країн відомо, що для підвищення національного доходу на 2 % вироблення електроенергії необхідно збільшити на 1 %. Про важливість АЕС для України свідчить той факт, що на атомних станціях виробляється близько 50 % всієї вироблюваної електроенергії. У зв'язку з цим Україні, як незалежній державі, належить переглянути відношення до безпеки функціонування діючих електростанцій і до багатьох проблем атомної енергетехніки, а до рішення деяких питань підійти на сучасному науково-технічному рівні з урахуванням результатів нових досліджень, що проводяться в країні (розрахунок і конструювання реакторів і АЕС; створення промислової бази паливно-енергетичного циклу, включаючи питання здобичі, виробництва, переробки і поховання ядерного палива, створення потужностей по випуску основних компонент АЕС і ін.). Важливе місце серед вказаних питань займають радіаційно стійкі матеріали біологічного захисту, зокрема удосконалення традиційних і створення нових ефективніших матеріалів з високими експлуатаційними властивостями.

На сьогоднішній день бетон є основним матеріалом для радіаційного захисту і створення опірних конструкцій атомних електростанцій і різних ядерних установок (ядерні реактори, прискорювачі частинок, судини і місткості, призначені для зберігання, транспортування, поховання і переробки ядерного палива і радіоактивних відходів), які знайшли широке використання для вирішення різного роду технологічних задач в багатьох галузях народного господарства: радіаційній стерилізації

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	<i>Лист</i>
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		7

виробів медичного, біологічного, сільськогосподарського профілю, а також для зберігання, транспортування, переробки і поховання ядерного палива і радіоактивних відходів.

В даний час відбувається корінна переорієнтація переконань матеріалознавців на проблему довговічності і експлуатаційної надійності бетонів на портландцементі з різними заповнювачами в ядерній енергетиці, які раніше фактично безальтернативно рекомендувалися для біологічного захисту і не враховувався той факт, що для матеріалів захисту основною з вимог є збереження заданого рівня експлуатаційних характеристик протягом гарантованого терміну служби.

З цієї точки зору створення вітчизняних високоміцних, жаро- і радіаційно стійких цементів нового класу і бетонів на їх основі для будівельних конструкцій об'єктів атомної енергетики і ядерних установок є актуальним.

Таким чином, метою 1 етапу науково-технічної роботи є розроблення складу барійвмісного в'язучого матеріалу нового класу на основі сполук багатокомпонентних оксидних систем зі стабільними експлуатаційними властивостями в умовах одночасної дії жорсткого радіаційного опромінення та підвищених температур та бетону на його основі.

Розділ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

РЕФЕРАТ

Звіт про НТР: 38 с., 6 рис., 7 табл., 45 джерел, 2 додатки.

БАРІЙВМІСНИЙ ЦЕМЕНТ, ЖАРОСТІЙКІСТЬ, КОЕФІЦІЄНТ МАСОВОГО ПОГЛИНАННЯ ГАМА-ВИПРОМІНЮВАННЯ, МІЦНІСТЬ, СЕРЕДНЯ ГУСТИНА, ТЕРМІНИ ТУЖАВЛЕННЯ.

Об'єкт дослідження – спеціальний барійвмісний цемент нового класу з комплексом високих експлуатаційних на основі алюмінатів, силікатів та феритів барію та бетон на його основі.

Мета роботи – розроблення складу радіаційностійкого жаростійкого цементу та бетону на його основі з високими експлуатаційними характеристиками та визначення їх фізико-механічних та технічних властивостей.

Методи дослідження – термодинамічний, рентгенофазовий, диференційно-термічний, ІЧ-спектроскопія, петрографічний, електронно-мікроскопічний. Фізико-механічні та технічні властивості визначались згідно діючих ДСТУ. Обробка експериментальних даних виконувалась із застосуванням методів математичної статистики.

Оптимізовані області складів і розроблено спеціальний барійвмісний цемент нового класу, який відносяться до в'язучих матеріалів з низьким водоцементним співвідношенням, є швидкотужавним, (швидкотверднучим, високоміцним жаростійким матеріалом з високим коефіцієнтом масового поглинання гамма-променів, що у 2 – 2,5 рази вищі, ніж у кальційвмісних цементів.

Одержано склади радіаційно бетону на основі розробленого цементу з високими фізико-, термо-механічними і захисними показниками.

1.1 Технічні вимоги, що висувуються до матеріалів для атомної

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	<i>Лист</i>
						9
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		

енергетики

Необхідність вирішення проблеми захисту від іонізуючих випромінювань виникла одночасно з відкриттям ядерної енергії. Темпи розвитку сучасних енергетичних установок, швидкий технічний прогрес в області будівництва АЕС, ядерних енергетичних установок, прискорювачів заряджених частинок вимагають нових, ефективніших матеріалів, що задовольняють високому ступеню захисту від радіації, забезпечуючи надійність експлуатації.

Для сучасних ядерних реакторів потрібні конструкційні матеріали, що мають не тільки захисні, але також будівельно-технічні і спеціальні властивості. Зокрема, необхідні жаростійкі захисні бетони для футеровок теплових агрегатів реакторів і конструктивних елементів самих реакторів [1].

1.2 Проблеми захисту від іонізуючих випромінювань

У багатьох галузях народного господарства у великих обсягах і кількостях використовуються джерела іонізуючого випромінювання. До числа найбільш потужних і широко поширених відносяться: ядерні реактори, прискорювачі часток, судини і ємності, призначені для зберігання, транспортування і переробки ядерного палива і ін.

Після аварії на Чорнобильській АЕС на території України з'явилося нове джерело радіації - зруйнований реактор 4-го енергоблоку.

Для виключення шкідливого впливу випромінювання на персонал, технологічне і вимірювальне обладнання, а також на навколишнє середовище застосовується захист шляхом оточення джерела випромінювання захисними і будівельними стінами. Під дією іонізуючого випромінювання відбувається розігрів елементів конструкцій, що може привести до виникнення в них значних термічних напружень. Крім того, випромінювання викликають зміну ряду характеристик матеріалів конструкцій і захисту. Таким чином, під

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	Лист
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		10

терміном «захист» мають на увазі біологічну, теплову та радіаційну. Розрахунок і створення захисту, одночасно задовольняє вимогам, таким як невелика вага, невеликі розміри, невисока вартість у поєднанні з високою радіаційною стійкістю, є складною науково-технічної та інженерної завданням.

В даний час рішення проблеми створення нових ефективних матеріалів для захисту ядерних установок, що поєднують високу радіаційну стійкість з термомеханічними властивостями, є актуальним завданням. Стівенсон зазначає, що з інженерної точки зору найбільш важливою проблемою ядерної техніки являється захист від випромінювань [1]. Розглядаючи зв'язок між фізичними і захисними властивостями матеріалу встановлено, що його захисні властивості від гамма-випромінювання і надшвидких нейтронів підвищуються зі збільшенням його щільності, тобто вибором компонентів матеріалу можна отримати сприятливе розподіл потоків гамма-випромінювання або зменшити їх енергію в захисті.

Події 26 квітня 1986 року на Чорнобильській АЕС і реалізація наслідків аварії визначили будівництво саркофага, який надійно «вкрийє» раз-рушення реактор і буде працездатним протягом 20 - 30 років. Положення з саркофагом посилюється тим фактором, що конструкція виявилася негерметичною, після п'ятирічного терміну експлуатації з'явилися ознаки руйнування.

Можна назвати ряд причин, що призводять до руйнування бетону саркофага: під впливом потужних потоків гамма-квантів і пов'язаного з цим радіаційного ра-зогріву відбувається деградація властивостей бетону, особливо міцності; хоча бетон на основі портландцементу є найдоступнішим і найдешевшим, проте, за основними термомеханічними характеристиками не відноситься до категорії кращих.

У зв'язку з цим становить інтерес створення нового класу барійвмісних цементів з високими експлуатаційними властивостями на основі композицій чотирьох компонентної системи $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$. Однак, розробка нових видів барійвмісних цементів неможлива без

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	<i>Лист</i>
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		11

досліджень субсолідусної будови зазначеної системи та аналізу бінарних і потрійних підсистем, що входять в неї.

1.3 Наслідки аварія на четвертому енергоблоці Чорнобильської АЕС 26 квітня 1986 р

Наслідки аварія на четвертому енергоблоці Чорнобильської АЕС 26 квітня

1986 р. привела до руйнування реакторної установки і викиду значної кількості палива і продуктів розпаду в навколишнє середовище [2 – 4].

З метою нормалізації радіаційної обстановки в Україні, зокрема на території ЧАЕС, є актуальною розробка нових ефективних конструкційних матеріалів з високим ступенем захисту від дії радіаційного випромінювання в поєднанні з високою міцністю і жаростійкістю.

Механізм біологічної дії випромінювань на людину полягає в тому, що опромінювання тканини живого організму супроводжується збудженням і іонізацією атомів. Іони, що утворилися, мають високу хімічну активність, тому в клітках організму з'являються нові хімічні сполуки. Під дією випромінювань руйнуються окремі складні молекули і елементи клітинних структур. Це спочатку може привести до функціональних, а потім і до органічних змін нервової системи, порушення кровообігу і ін. Уражені клітки можуть бути відновлені в процесі обміну речовин, який в організмі відбувається безперервно [5].

Для виключення шкідливих наслідків опромінювання при проектуванні, будівництві і експлуатації АЕС необхідно дотримувати норми радіаційної безпеки НРБУ-97 [6].

1.4 Вогнетривкі цементи та бетони

В останні роки значне розповсюдження отримали жаростійкі та вогнетривкі бетони для футеровки теплових агрегатів [1, 6–9]. Перевага вогнетривких бетонів у порівнянні з традиційними вогнетривками полягає у можливості переходу до методів індустріального будівництва, економії робочої сили, скороченні строків будівництва та ремонтів, більшій термічній стійкості та відсутності другої стадії випалу [10].

Найбільше розповсюдження в наші часи отримали жаростійкі бетони на основі портландського та глиноземистого цементів, скла та ортофосфорної кислоти з використанням різноманітних вогнетривких наповнювачів (шамоту, корунду, спеченого глинозему, шпінелі, магнезиту, хроміту, хромомагнезиту та інших) [13].

Максимальна температура використання жаростійких бетонів на портландцементі не перевищує 1350 °С, а бетонів на глиноземистому та високоглиноземистому цементах відповідно 1400 °С та 1750 °С [14].

В останні роки отримали розвиток роботи по отриманню вогнетривких бетонів на фосфатній зв'язці. Однак недоліками цих бетонів залишається розміщення їх при нагріванні в межах температур (870–1170) °С та необхідність термічної обробки перед експлуатацією [14].

У наші часи з відомих цементів для виробництва вогнетривких бетонів перевагу віддають глиноземистому та високоглиноземистому цементам [15]. При виробництві вогнетривких глиноземистих цементів виготовляється шихта з високим вмістом глинозему та низьким вмістом кремнезему та оксидів заліза [5]. Отримують також вогнетривкий глиноземистий цемент з оксидів глиноземного, феррохром- та ферротитанового виробництва. Гідравлічні та вогнетривкі властивості цементів з високим вмістом алюмініатів кальцію залежать від співвідношення CaAl_2O_4 та CaAl_4O_7 [14]. При вмісті у високоглиноземистому цементі (25–35) мас. % CaAl_2O_4 та відповідно (75–65) мас. % CaAl_4O_7 були отримані цементами з найкращими гідравлічними та термічними властивостями. При цьому продукти гідратації CaAl_2O_4 є прискорювачем твердіння CaAl_4O_7 . Істотним недоліком

глиноземистого цементу є те, що при нагріванні він втрачає до 50 % первинної міцності. Особливо небезпечним є інтервал температур від 600 °С до 110 °С, що характеризується переходом від гідравлічного до керамічного типу зв'язку. Вогнетривкий високоглиноземистий цемент вигідно відрізняється тим, що в нього більш низьке водоцементне співвідношення, порівняно невелике значення розміцнення при нагріванні, та він здатен в умовах підвищених температур твердіти без падіння міцності [16].

Великий інтерес представляють цементы, на основі алюмінатів стронцію та барію [17]. Вогнетривкі цементы на основі $BaAl_2O_4$ відрізняються низкою переваг у порівнянні з високоглиноземистими цементами, однак їх використання утруднене через високу вартість та труднощі при синтезі $BaAl_2O_4$ [18-20]. Перевагами цементів на основі $BaAl_2O_4$ є висока вогнетривкість, низька втрата міцності при нагріванні (до 16 %) та низьке водоцементне співвідношення [21 -24].

Отримані вогнетривкі цементы при вивченні систем $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ та $SrO-Al_2O_3-ZrO_2$. Ці цементы відносяться до швидкотвердіючих, та мають порівняно невисоку механічну міцність.

З літературних даних [25-28] відомо, що вогнетривкі цементы отримані при вивченні системи $MeO-Al_2O_3-ZrO_2$, де $Me - Mg, Ca, Sr, Ba$. Цементы характеризуються низьким водоцементним співвідношенням ($< 18 \%$), високою міцністю при стисканні (> 30 МПа) та високою вогнетривкістю (> 1900 °С).

За останні роки велике значення стали приділяти цементам, що мають до 50 мас. % алюмомагнезійальної шпінелі $MgAl_2O_4$ [4, 29]. Вогнетривкість глиноземисто – шпінельного цементу вище 1700 °С, а міцність при стиску через 28 діб твердіння складає 91–96 МПа. Шпінель за даними цих авторів є інертною добавкою і зі зростанням вмісту шпінелі міцність цементу знижується.

Висока міцність після довгих строків твердіння шпінельвмісного цементу пояснюється різним розвитком гідратних фаз в залежності від водоцементного співвідношення.

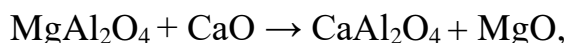
Приклад виробництва шпінельвмісного цементу з доломіту та бокситу наведений у роботі [5].

Найбільш перспективними вогнетривкими в'язучими на основі алюмінатів кальцію вважають [29] ті, що містять до 30 мас. % алюмомагнезійної шпінелі, отримані шляхом додавання $MgAl_2O_4$ при помелі глиноземистого цементу. Область існування цих цементів у потрійній системі $CaO-MgO-Al_2O_3$ обмежується трикутником $CaAl_2O_4-CaAl_4O_7-MgAl_2O_4$.

За даними автора [30] псевдоперетин $CaAl_2O_4-MgAl_2O_4$ має евтектику при $1580\text{ }^\circ\text{C}$ при вмісті МА 8 мас. %, а псевдоперетин $CaAl_4O_7-MgAl_2O_4$ – при $1700\text{ }^\circ\text{C}$ при вмісті шпінелі 13,7 мас. %. Тому більш вигідне використання цементів з високим вмістом $CaAl_4O_7$.

Встановлено [31], що:

- 1) області складів, які можуть бути використані до $1600\text{ }^\circ\text{C}$, невеликі;
- 2) швидкість зв'язування CaO при виникненні $CaAl_2O_4$ набагато більше, ніж швидкість зв'язування MgO при виникненні $MgAl_2O_4$. Отже в системі $CaO-MgO-Al_2O_3$ спочатку утворюється $CaAl_2O_4$, а потім $MgAl_2O_4$;
- 3) в сумішах CaO та МА при нагріванні проходить твердофазна реакція



яка починається при температурі $800\text{ }^\circ\text{C}$, а інтенсивно проходить при температурах вище $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Барійвмісний цемент на основі алюмомагнезійної шпінелі складається з алюмомагнезійної шпінелі (60 – 80%) і алюмінату барію ($BaAl_2O_4$) (20 – 40%). Алюмомагнезійна шпінель $MgAl_2O_4$, відома під

назвою «благородна шпінель», досліджувалась як при вивченні системи $MgO-Al_2O_3$, так і при отриманні шпінельвмісних вогнетривких матеріалів.

У системі $MgO-Al_2O_3$ єдиною стабільною сполукою є $MgAl_2O_4$, яке з Al_2O_3 утворює тверді розчини до складу $MgO \cdot 5Al_2O_3$ [32]. Алюмомагнезіальна шпінель кристалізується в кубічній системі $N_{cp} = 1,719$ та має октаедричні порожнини, що обумовлює низьку теплопровідність шпінелі серед відомих вогнетривких оксидів [33].

При одержанні барійвмісного цементу на основі алюмомагнезіальної шпінелі як сировинні матеріали використовуються магнезит, технічний глинозем і карбонатні або сульфатні барієві породи.

У процесі випалу сировинної суміші, що складається із зазначених компонентів, спочатку відбуваються дисоціація карбонатів і модифікаційні перетворення глинозему, потім утворюються мінерали цементного клінкера. Процес утворення шпінелі і алюмінатів відбувається без присутності рідкої фази за рахунок твердофазових реакцій. Тому швидкість утворення цих мінералів лімітується в основному швидкістю дифузії. З технологічних факторів досить істотний вплив на процес утворення мінералів цементного клінкера впливає титина вихідних компонентів, особливо оксиду Al_2O_3 . Так, розмір зерен Al_2O_3 від 60 до 200 мкм не забезпечує повного синтезу шпінелі навіть при температурі 1600 °C [32]. Додатки, що вводяться в сировинну суміш, поведуться по-різному. Додатки, що містять одно- і двовалентні катіони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , а також катіони зі змінною валентністю Ni^{2+} , Ni^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , сповільнюють швидкість утворення шпінелі. Додатки, що містять чотиривалентні катіони Ti^{4+} , Zr^{4+} , незначно впливають на швидкість утворення шпінелі. Додатки, що містять три- і п'ятивалентні катіони V^{3+} , Cr^{3+} , істотно прискорюють процес утворення шпінелі [34].

Ефективними мінералізаторами, що знижують температуру синтезу $MgAl_2O_4$, є $MgCl_2$, B_2O_3 , CaF_2 . При введенні в сировинну суміш хлориду магнію утворення шпінелі починається при температурі 550 °C [34].

У процесі випалу Al_2O_3 частково розчиняється в шпінелі з утворенням

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	<i>Лист</i>
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		16

твердих розчинів, що сприяє підвищенню гідралічної активності цементу, але при цьому трохи порушується стехіометрія сполук, що утворюються. Гранична розчинність Al_2O_3 в MgO 10,2 мас. % при температурі $1880\text{ }^\circ\text{C}$ [35].

Утворення $BaAl_2O_4$ і $MgAl_2O_4$ у складі цементного клінкера закінчується при дещо підвищеній температурі $1500 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$, що також підтверджується відсутністю вільних оксидів.

Слід зазначити, що в складі цементного клінкера на основі алюмомагнезійної шпінелі утворюються обмежені тверді розчини, що сприяють гідралічній активності цементу. Спікання цементного клінкера, що містить $MgAl_2O_4$ і $BaAl_2O_4$ починається при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$, інтенсивно протікає в інтервалі температур $1300 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$ і закінчується при $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

При введенні в сировинну суміш хлориду магнію температура випалу цементного клінкера знижується до $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Оптимальною температурою випалу шпінельвмісного клінкера, що містить $BaAl_2O_4$ і $MgAl_2O_4$ є температура $1500 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$. Отриманий із клінкера, випаленого при цих температурах, цемент має найбільшу механічну міцність.

Характерною рисою цементу на основі алюмомагнезійної шпінелі є знижене значення водоцементного відношення, що дозволяє одержати щільний бетон з низькою пористістю. Вогнетривкість цементу досягає $1900\text{ }^\circ\text{C}$. Шпінельвмісний цемент на основі алюмінату барію $BaAl_2O_4$, характеризується більш високими значеннями межі міцності на стиск (136 МПа). Цемент, що містить $BaAl_2O_4$ і $MgAl_2O_4$ є швидкотверднучим в'язучим і характеризується зниженим водоцементним співвідношенням.

Основними мінералами шпінельвмісного цементу є алюмомагнезійна шпінель $MgAl_2O_4$, що не має в'язучих властивостей, та гідралічно активний алюмінат барію $BaAl_2O_4$.

Механічна міцність затверділого шпінельвмісного цементу вище міцності цементу, що містить тільки алюмінати лужноземельних елементів.

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	Лист
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		17

Як показали дослідження, це явище пояснюється наявністю в продуктах гідратації не тільки гідроалюмінатів лужноземельних елементів, але й колоїдних гідроксидів магнію й алюмінію, що утворюються при гідратації алюмомагнезійної шпінелі.

Кінцевий склад гідратних новотворень залежить від мінералогічного складу клінкера. У гідратованому цементі, що містить алюмінат барію и шпінель, присутні гідроалюмінати барію, гідроксид барію і негідратовані зерна $MgAl_2O_4$.

Істотно впливають на синтез міцності цементного каменю фізико-хімічні процеси, що протікають на поверхні шпінелі. До цих процесів належать адсорбція молекул води, іонів з розчинів і утворення нових сполук. При цьому в складі затверділого цементного каменю присутня хімічно адсорбована вода. Від окремих адсорбованих молекул води відбувається перехід протонів до поверхневих іонів кисню з утворенням поверхневих гідроксидних груп. Поверхня шпінелі адсорбує іони Ba^{2+} , $Al_2O_4^{2-}$ з розчину. Так, алюмінат магнію $MgAl_2O_4$ адсорбує катіони Ba^{2+} (з розчину алюмінату барію 1 : 1000) – 0,25 мг/г, іони $Al_2O_4^{2-}$ (з розчинів алюмінату кальцію, алюмінату барію 1 : 100) – 0,04 – 0,06 мг/г. Слід зазначити, що в цьому випадку має місце адсорбція однотипних іонів, тому процес адсорбції іонів Ba^{2+} , іона $Al_2O_4^{2-}$ можна розглядати як процес добудування кристалічної решітки. Сили, які при цьому виникають, є одночасно й хімічними й електростатичними.

Процес адсорбції іонів на поверхні шпінелів можна описати східчато:

- 1) фізична адсорбція, що виникає при досягненні виділення мінімальної теплоти адсорбції;
- 2) активація фізично адсорбованих молекул, що полягає в дисоціації молекул при підведенні енергії й зменшенні відстані між адсорбентом і адсорбтивом;
- 3) взаємодія між атомом адсорбтива й поверхневим атомом з утворенням сильних зв'язків.

Енергетична взаємодія між адсорбтивом і адсорбентом може бути оцінена калориметрично.

Разом з тим, хімічна адсорбція може відбуватися локально з утворенням хімічних зв'язків без помітного тепловиділення системи [36].

Причиною адсорбційних процесів при твердінні шпінельвмісних в'язучих є наявність активних центрів на поверхні сполук. До активних центрів відносяться поверхневі стани, активатори, трапцентри, сенсibilізатори [37-40]. Активні центри відрізняються енергетичним положенням у кристалі.

При затворенні шпінельвмісного в'язучого водою в початковий період утворюються новоутворення у вигляді колоїдної рентгеноаморфної маси. До шести годин гідратації з колоїдної маси викристалізуються мікрочастинки гідроксиду барію і гідроалюмінату барію. Розмір мікрочастинки на цій стадії становить 30 - 100 нм. Надалі процес гідратації шпінельвмісного в'язучого характеризується інтенсивним виникненням призматичних кристалів гідроксиду барію, які досягають розмірів до 8 мкм, і гідроалюмінатів барію у вигляді голок і пірамід.

Кристалічні новоутворення ростуть на поверхні шпінелі в активних центрах кристалізації. Роль активних центрів виконують дефекти кристалічної решітки (лінійного, плоского й об'ємного типів), а також особливі поверхневі стани, активатори, трапцентри, сенсibilізатори.

Після 24 годин затворення відзначаються великі кристали гідроксиду барію із закругленими кінцями й округлою формою, що свідчить про часткову їх розчинність. Розчинення кристалів гідроксиду барію викликано відсмоктуванням молекул води всередину зерен негідратованого алюмінату барію з наступною дисоціацією гідроксиду барію й утворенням гідроалюмінатів барію.

Іони, що утворилися внаслідок дисоціації гідроксиду барію адсорбуються на активних центрах шпінелі або беруть участь у додатковому утворенні гідратних новоутворень через розчин. Зі збільшенням часу

твердіння кількість гідратних новостворень збільшується. Вони заповнюють міжзеренний простір шпінелі, зростаються й утворюють блоки, що є результатом геометричного відбору в обмеженому об'ємі [40]. Кристали ростуть у напрямках, обумовлених матрицею кристалізанта. Виникнення біля блоків друз у мікроб'ємі й нових зародках пов'язане зі зміною концентрації рідкої фази внаслідок локального тепловиділення при кристалізації, а також зміни в'язкості розчину і його поверхневого натягу.

В остаточному підсумку в процесі твердіння утвориться блочно-ритмічна структура цементного каменю. Утворення такої структури обумовлено наявністю «підложок» (зерен шпінелі), які сприяють процесу кристалізації гідратних новостворень у початковий період твердіння. Велике значення в цей період мають кристалохімічні властивості поверхні «підложки» (наявність активних центрів, кристалохімічна подoba адсорбованих іонів і вакантних місць на поверхні). На наявність подібних блокових структур у цементному камені вказується в роботі [40].

1.4 Актуальність розробки нових спеціальних матеріалів для захисту від іонізуючих випромінювань

Основною задачею є розробка матеріалів з високим ступенем захисту, які діляться на: легкі матеріали; матеріали, що складаються в основному з елементів з середнім значенням атомного номера; важкі матеріали.

Для зниження потоків радіації, які утворюються при ядерних процесах, до рівня безпечного в біологічному відношенні, а також для ослаблення нейтронного і гамма-випромінювання застосовуються захисні екрани. Товщина елементів захисту залежить від захисної здатності матеріалів [7]. Захисна здатність різних матеріалів в ослабленні гамма-випромінювання залежить від атомного номера елементів, які створюють захисний матеріал, тобто, від кількості електронів в атомах елементів і енергії випромінювання. Чим більше атомний номер (Z) елемента, тим

більше ефективні перерізи атомів всіх реакцій ослаблення гамма-випромінювання [7]. При ослабленні нейтронного випромінювання важливо, що характер взаємодії з речовиною залежить від енергії самого нейтрона і від виду матеріалу, крізь який проходить нейтронний потік. Речовини з низьким атомним номером є якнайкращими матеріалами для уповільнення швидких і проміжних нейтронів. З метою поліпшення поглинаючої здатності матеріалу від дії нейтронів в ньому збільшують вміст водню або бору, або покращують його загальні захисні властивості, збільшуючи густину [8].

У конструкціях захисту від іонізуючого випромінювання використовують матеріали з великою захисною ефективністю, серед яких найбільше значення мають бетони, оскільки використання різного роду добавок і заповнювачів дозволяє модифікувати їх фізико-хімічні властивості, що спричиняють вирішальну дію на ефект ослаблення випромінювання.

При дії випромінювання на мінерали в них виникають різного роду зміни: з'являються радіаційні дефекти, вакансії, упродовження, заміщення і т.д., що приводить до глибокої зміни кристалічної і молекулярної структури речовини, зміни його властивостей. При дії нейтронного і гамма-випромінювання на матеріали також має місце і радіаційне тепловиділення [11, 12].

Для будівництва біологічного захисту АЕС застосовують в основному портландцемент [13], який після тверднення містить до 20 мас. % води у зв'язаному стані. Проте, при нагріванні матеріалу, вода затворення, у тому числі і зв'язана, виділяється з бетону при достатньо низькій температурі (при 155 – 400 °С відбувається дегідратація алюмінатів і силікатів кальцію), що знижує захисні властивості цього матеріалу і приводить до розміщення цементу до 60 %. При підвищенні температури від 400 до 600 °С відбувається дегідратація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з утворенням CaO , що викликає подальше порушення структури матеріалу. Нагрівання до 600 – 800 °С і подальша витримка матеріалу при вказаних температурах приводить до повного руйнування портландцементу внаслідок гідратації вторинного CaO з

утворенням $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Тому для підвищення жаростійкості звичайних бетонів, приготованих на основі портландцементу, вводять тонкомолоті добавки, зв'язуючи CaO . Ці добавки містять SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 в кількості до 1 мас. ч. на 1 мас. ч. цементу. При нагріванні до $600 - 1200$ °С вказані оксиди вступають в реакцію з CaO і зв'язують вільне вапно. Якнайкращими добавками є: тонкомолотий шамот, керамзит, зола-віднесення, гранульований шлак, базальт і ін. [14]. Проте, захисні властивості таких бетонів не є високими, оскільки до їх складу не входять елементи з великою атомною вагою.

При підвищених температурах доцільно застосовувати глиноземистий цемент, який створює при твердненні кристалогідрати з великою кількістю зв'язаної води типу $2\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Недоліком глиноземистого цементу є виділення великої кількості тепла, що виділяється при затворенні його водою, яке і викликає виникнення внутрішніх напруг в спорудах, що приводить до появи тріщин і порушення монолітності каркаса захисту [15 – 17].

Як захисний матеріал може бути застосований і магнезійний цемент, в якому при твердненні утворюються комплексні солі $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, що містять велику кількість зв'язаного водню. Головним недоліком таких цементів є те, що при його використанні відбувається сильна корозія сталевих арматур і металічних конструкцій [18].

Як в'язучий матеріал для захисних бетонів можна використовувати спеціальні барієві цементы [19, 20]. Сполуки барію можна також вводити і до складу портландцементу. Одержуваний моноалюмінат барію підвищує вогнетривкість і захисні властивості бетону. Також використовуються в'язучі матеріали, які містять свинець, фосфати алюмінію, магнію, сульфатно-шлакові цементы, при твердненні яких утворюються гідросульфоалюмінати кальцію типу $3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ [21 – 24]. В деяких роботах розглядається використання барійсерпентинітового цементу з вмістом в ньому бору і літію, але за складом і властивостями він не є

стабільним [25]. В деяких роботах розглядається можливість використання барійсерпентинітового цементу з чавунним заповнювачем в закритих конструкціях ядерного реактора [26 – 28]. Цей матеріал хоча і має підвищену захисну здатність, але все таки має і ряд недоліків: високий ступінь розміщення при нагріванні до 400 °С, значне виділення при нагріванні парів води і газу.

Добре зарекомендували себе цементи на основі силікатів барію [29]. При нагріванні такі матеріали зберігають щільну керамічну структуру, оскільки переривається процес перекристалізації і зберігається висока міцність. Такі барієві цементи різко відрізняються від аналогічних кальцієвих складів. Якнайкращі захисні властивості були отримані для складів з барієвого силікатного цементу із заповнювачем з фракціонованого клінкеру того ж складу.

Вивчення субсулідусної будови трикомпонентної системи $BaO-Al_2O_3-MgO$ дозволило визначити область, перспективну з погляду отримання спеціальних в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення і встановити принципову можливість отримання шпінельних алюмобарієвих цементів на осові її композицій.

Як заповнювачі для бетонів може бути застосований широкий спектр матеріалів. Вибір заповнювача визначається вимогами, що пред'являються до бетону і техніко-економічними показниками [30]. Разом із звичайними мінеральними заповнювачами застосовують серпентиніт, який використовують у вигляді засипки. Як заповнювачі для захисних бетонів використовуються ефективні природні матеріали, а саме, борвмісні, лімонітові, магнетитові, серпентинітові, ільменітові, гематитові руди, баритові, що дозволяє підвищити густину звичайного бетону до 3000 кг/м³ і збільшити вміст хімічно зв'язаної води до 20 мас. % [7, 31 – 34]. Проте, їх використання має ряд обмежень: низька термостійкість, морозостійкість, недостатньо добра легкоукладаність, велика усадка.

Як вже наголошувалося, при ослабленні нейтронного і гамма-випромінювань в об'ємі захисту генерується так зване радіаційне тепловиділення, що приводить до розігрівання матеріалу захисту. Поглинання потоку енергії до $2 \cdot 10^{13}$ MeB/cm²c викликає збільшення температури до 1000 – 1200 °C. З підвищенням температури всі будівельно-технічні властивості бетону змінюються: падає міцність і модуль пружності, збільшується повзучість [31]. Характер зміни міцності бетону на глиноземистому і портландцементі при нагріванні до 800 °C пов'язаний з втратою хімічно зв'язаної води і розпушуванням бетону в результаті різних об'ємних радіаційних деформацій цементного каменя і заповнювача. Гранична температура використання будівельного бетону – до 300 °C. У зв'язку з цим з'являється потреба в створенні спеціальних жаростійких захисних бетонів [35, 36]. Багато робіт присвячено дослідженню впливу опромінювання на властивості різних мінералів, металів, бетонів, силікатних і керамічних матеріалів [37 – 39]. В роботі [40] проведені дослідження впливу іонізуючого випромінювання на структуру і гідратаційне тверднення портландцементу і глиноземистого цементу. Встановлено, що в процесі опромінювання гамма-променями кристалічна структура цементів практично не змінюється, а, значить, майже не змінюється і механічна міцність і ступінь гідратації цементів.

Як видно з результатів аналізу сучасної літератури будь-який з використовуваних в даний час матеріалів для захисту від різних видів випромінювань має свої переваги і недоліки. Найімовірніше, немає універсального матеріалу, що одночасно відповідає наступним вимогам: високий ступінь захисту від іонізуючих випромінювань, жаростійкість, висока міцність, низька вартість. У зв'язку з вищевикладеним, проблема створення ефективних захисних в'язучих матеріалів нового класу з високими експлуатаційними властивостями є актуальною.

У зв'язку з цим, перспективним є створення нових барійвмісних в'язучих матеріалів та бетонів на їх основі, що містять алюмінати, силікати

та ферити барію з високою молекулярною масою і коефіцієнтом масового поглинання гамма-випромінювання, мають високу міцність .

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	<i>Лист</i>
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		25

Розділ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристика вихідних сировинних матеріалів

При розробці технології отримання барійвмісних цементів використовувалися барій-, алюміній-, магній- і залізовмісні сировинні матеріали.

Для синтезу шпінельних алюмобарьєвих цементів були обрані склади, що знаходяться на коноді $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$. Як вихідні матеріали були використані вуглекислий барій технічний, магнезит Саткінського родовища та глинозем марки Г-00. Випалення брикетів здійснювалося криптолової печі при температурі 1500-1550°C у залежності від фазового складу матеріалу з ізотермічною витримкою при максимальній температурі синтезу 3 години. Повнота синтезу сполук контролювався рентгенофазовим та хімічними методами аналізу.

Основні вимоги, що пред'являються до сировинних матеріалів при виробництві спеціальних цементів, обумовлені необхідністю отримання продукту певного фазового складу. Тому найважливішою умовою при виборі сировини є максимальний вміст основного оксиду, а також постійність і однорідність його хімічного складу. Цим вимогам задовольняють природні і штучно одержані технічні матеріали [19].

Фізико-механічні випробування зразків отриманих шпінельних алюмобарьєвих цементів проводилися з використанням методики малих зразків М.І. Стрелкова, вогнетривкі властивості як цементів, так і бетонів на їх основі визначалась з методикою, наведеною у роботі. При дослідженні трикомпонентної системи $BaO - MgO - Al_2O_3$ та отриманні в'язучих матеріалів на основі її сполук були використані наступні сировинні матеріали:

- вуглекислий барій технічний (ГОСТ 2149 - 75)

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	Лист
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		26

- глинозем марки Г – 00 (ДСТУ – 6912.2 - 93)
- магній вуглекислий основний водний (ГОСТ 6419-78)
- сирий дроблений магнезит покладів Саткинської групи (ТУ 1515-021-00190495-2002)

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів наведений у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %								
	BaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O	CaO	MgO	в.п.п
Вуглекислий барій технічний	77,10	-	-	-	0,22	0,20	-	-	22,48
Глинозем марки Г-00	-	98,46	-	0,05	0,06	0,43	-	-	1,00
Магній вуглекислий основний водний	-	-	-	-	-	-	-	47,72	52,28
Сирий дроблений магнезит покладів Саткинської групи	-	-	-	-	1,20	-	0,80	46,00	52,00

Технічні реактиви застосовувалися при вивченні субсолідусної будови системи BaO - MgO- Al₂O₃. Природна сировина використовувалася для отримання вогнетривких барієвих шпінельвмісних цементів.

При виробництві вогнетривких барієвих шпінельвмісних цементів до вихідних сировинних матеріалів пред'являють строгі вимоги по чистоті і однорідності хімічного складу, обумовлені необхідністю отримання кінцевого продукту строго заданого фазового складу. Використані технічні реактиви і природні матеріали повністю відповідають цим вимогам.

Вуглекислий барій технічний, що використовується в виробництві барієвих цементів, отримують з таких природних мінералів як барит і вітерит.

Барит $BaSO_4$ або важкий шпат кристалізується в ромбічній сингонії. Основою кристалічної структури бариту є декілька деформованих тетраедрів $[SO_4]^{2-}$, між якими розміщуються іони барію в оточенні 12 іонів кисню, що належить до 7 різних груп $[SO_4]^{2-}$. Колір бариту білий або сірий, іноді червоний, жовтий або бурий (при фарбуванні залізом), а також блакитний і зеленуватий. Щільність бариту $4300 - 4500 \text{ кг/м}^3$, твердість 3 – 3,5. Крихкий. По своєму походженню барит – типовий гідротермальний мінерал. Він утворює жильні тіла в родовищах кольорових металів. Відомі також барити екзогенного походження. Родовища бариту в Україні відомі у Донецькій та Закарпатській областях. Вміст бариту в рудах зазвичай не відповідає вимогам промисловості, тому для підвищення його вмісту і зниження шкідливих домішок руди піддають збагаченню: флотації, гравітаційному або рудорозбиранням з промивкою. В результаті отримують товарний баритовий концентрат.

Звичайним продуктом вивітрювання бариту є вітерит $BaCO_3$. Він зустрічається в кулястих, ниркоподібних і сплюснутих, а також жилкуватих, волокнистих і листуватих агрегатах. Вітерит зазвичай забарвлений в сіруватий або жовтуватий колір, іноді він безбарвний або білий. Твердість 3 – 3,5; щільність $4200 - 4300 \text{ кг/м}^3$. Вітерит – рідкісний мінерал, він виникає гідротермальним шляхом в жилах разом з баритом і різними сульфідами, а також утворюється в екзогенних умовах як вторинний мінерал по бариту. Вітерит зустрічається в рудних жилах, де знаходиться в асоціації з баритом, кальцитом і галенітом. У Україні промислових родовищ вітериту немає.

Алюмінієва сировина. Глинозем – безводий оксид алюмінію, що існує в основному в α -, β -, γ - формах. У природних умовах зустрічається тільки гексагональна модифікація Al_2O_3 – β - форма, яка існує у вигляді мінералів – корунду, рубіна, сапфіра. Твердість корунду за шкалою Мооса – 9, щільність залежить від наявності домішок і коливається в межах $3980 -$

4010 кг/м³, температура плавлення 2050 °С [17]. Тригональна модифікація Al₂O₃ – β - форма є умовним позначенням групи алюмінатів, що відрізняються вельми високим вмістом Al₂O₃. При нагріванні до 1600 – 1700 °С β- глинозем переходить в α- Al₂O₃. Кубічна модифікація глинозему – γ- форма утворюється при термічній обробці гідратів оксиду алюмінію – беміту і гидраргіліту [17]. При нагріванні γ- Al₂O₃ необоротно переходить в α- форму. Це перетворення відбувається поступово, починаючи з 1100 – 1200 °С і повністю закінчується при 1450 °С [17].

Для отримання жаростійких цементів застосовують технічний глинозем, що містить не більше 2 мас.% домішок (SiO₂, Fe₂O₃, луѓи). Такий показник, як величина втрат при прожарюванні, який передбачається стандартом, не є критерієм якості глинозему. У мінералогічному відношенні технічний глинозем характеризується наявністю в основному α- Al₂O₃ (50 – 60 мас.%) і γ- Al₂O₃ (40 – 50 мас.%) [17]. Зерна технічного глинозему мають своєрідну структуру. Це не монолітні безпористі кристали, а своєрідні скупчення найдрібніших кристалів β- і γ- Al₂O₃ розміром 0,1 мкм [5]. Для синтезу цементів модифікаційний склад глинозему істотного значення не має. Проте, з погляду прискорення процесу клінкероутворення переважно використовують γ- Al₂O₃, що знаходиться в хімічно активній формі [5, 17].

Магнезит є карбонатом маґнію - MgCO₃. Забарвлення мінералів буває білим, сірим, жовтуватим, бурим. Блиск – матовий, скляний. Мінерал містить MgO 47,82 мас. %, CO₂ 52,18 мас. %, ізоморфні домішки - часто Fe, рідше Mn, Ca. Кристалізується в тригональній системі має досконалу спайність по ромбоедру. Кристалічна структура аналогічна кальциту. Твердість за мінералогічною шкалою 3,75 – 4,25, крихкий; щільність 2900 – 3100 кг/м³.

Виділяються два природні різновиди магнезиту: кристалічна і криптокристалічна (аморфна). Кристалічний магнезит утворює зернисті агрегати, складені витягнутими кристалами від долів мм до 1 см. Білий або жовтуватий, а від домішок вуглистої речовини - світло- або темно-сірий до

чорного. Текстури агрегату: полосчасті, радіально-лучисті, масивні. Твердість 3,5-4, щільність 3020 кг/м³. Кристалоалічний (аморфний) магнезит зазвичай має білий колір і порцеляновидну зовнішність. Він утворює натічні гроновидні форми, має раковистий злам. Залежно від домішок може приймати кремовий, жовтуватий, бурий або сірий відтінок. На відміну від кристалічного має вищу твердість (3,5-5) і меншу щільність (2900-3000 кг/м³).

При нагріванні (випаленні) до 700-1000 °С магнезит втрачає велику частину вуглекислоти і перетворюється на порошкоподібну масу (каустичний або маловипалений магнезит), що характеризується лужними властивостями. Вміст CO₂ в нім не перевищує 3-8%. Порошок каустичного магнезиту разом з концентрованим розчином хлористого магнезю MgCl₂ або сірчанокислого магнезю MgSO₄ утворює магнезіальний цемент (цемент Сореля), що має високі в'язучі і пластичні властивості; він здатний зв'язувати різні органічні матеріали, знаходячи застосування у виробництві екологічно чистих будівельних оздоблювальних і термоізоляційних матеріалів, штучних абразивів, а також у вигляді розчинів і бетону з органічними (тирса, деревні стружки) і мінеральними (пісок, гравій) наповнювачами. З каустичного магнезиту отримують металевий магній і різні хімічні сполуки.

При підвищенні температури випалення понад 1000 °С каустичні властивості пропадають і при температурі 1450-1750 °С вуглекислота зникає повністю - утворюється так званий намертво обпалений магнезит (металургійний магнезит, штучний периклаз, зінтер-магнезит):

Металургійний магнезит плавиться при температурі близько 2800 °С, інертний до води і вуглекислоти. Залежно від домішок в початковій сировині спільно з ним фіксуються домішки кліноенстатиту, форстерита і інших мінералів. Намертво обпалений магнезит отримують головним чином з кристалічного. Він дуже міцний при спіканні порошку, використовується для наварювання череня і стінок мартенівських печей, для виготовлення

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	Лист
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		30

вогнетривкої цегли, використовуваної в сталеливарному, сірчаноокислотному і портландцементному виробництвах.

Важливими геолого-промисловими родовищами магнезиту є Саткинські родовища на Південному Уралі, Савінське в Східному Саяні, Удерейське на кряжі Енісейському, Ляонін в Китаї, Заглеркогель в Австрії, Кочинца в Словаччині, а також родовища КНДР, Іспанії, Бразилії, Халіловське родовище на Південному Уралі, родовища Закавказзя і Казахстану; родовища Югославії, Греції, Туреччини, Італії, Індії.

Саткинські родовища магнезиту (Саткинське, Березовське, Никольське, Єльнічне) знаходяться поблизу р. Сатка Челябінської області на Південному Уралі в даний час утворюють одну з основних сировинних баз вогнетривкої промисловості. Магнезит характеризується високою чистотою: спектральний аналіз показує майже повну відсутність елементів - домішок; вміст MgO в мінералі - близький до теоретичного, кількість CaO не перевищує 1-1,5%. Окрім магнезиту у складі руди в незначній кількості зустрічаються доломіт, кальцит, тальк кварц і пірит.

Таблиця 2.2.

Вимоги до якості сирого дробленого магнезиту покладів
Саткинської групи за ТУ 1515-021-00190495-2002

Марка магнезиту	Вміст, мас. %		
	MgO	CaO	SiO ₂
СМ - 1	46	0,8	1,2
СМ - 2	45	1,2	1,5
СМ - 3	43	2,8	2,4
СМ - 4	39	7,0	2,5

Таким чином, всі описані природні матеріали можуть бути використані як вихідні сировинні компоненти для отримання вогнетривких барієвих шпінельвмісних цементів.

2.2. Методи досліджень

Для синтезу зразків заданого фазового складу проводилося послідовне подрібнення, формування і випалення сировинних сумішей.

Ретельне подрібнення і змішування сировинних компонентів здійснювалося в лабораторному фарфоровому млині «мокрим» способом (вологість 50 %). Тонкість помелу контролювалася ситовим аналізом (повний прохід крізь сито № 008) [41].

Сировинні суміші брикетувались на гідравлічному пресі типа П-125 заводу випробувальних машин при питомому тиску пресування 60 – 80 МПа.

Випалення брикетів проводилося в силітовій печі. Вимірювання температур в зоні випалення проводилися за допомогою ППР – термопари.

Повнота протікання синтезу клінкеру контролювалася методом хімічного аналізу по відсутності вільного оксиду барію [41].

Величина питомої поверхні цементу визначалася методом повітропроникності [41].

Дослідження фазового складу продуктів випалу сировинних сумішей і гідратації в'язучих матеріалів проводилось за допомогою таких фізико – хімічних методів аналізу як рентгенофазовий (дифрактометр «Дрон – 3М»), диференційно – термічний (дериватограф Q – 1500 Д системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey).

Фізико - механічні випробування цементів проводилися відповідно до методики малих зразків М.І. Стрелкова.

Термічні і теплофізичні властивості визначалися по наступних методиках: вогнетривкість – по ГОСТ – 4069-89; термостійкість – по ГОСТ – 7875-93.

Температури і склади евтектик в бінарних перетинах системи розраховувалися по формулі Епштейна – Хоуланда, а в трикомпонентних перетинах – шляхом вирішення системи нелінійних рівнянь.

Коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання визначався відповідно до формули [42]:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \rho x_0} \quad (2.1)$$

де I , I_0 – інтенсивність падаючого випромінювання і інтенсивність випромінювання, що пройшла через матеріал густиною ρ і товщиною $\chi \cdot x_0$;

μ – коефіцієнт масового поглинання.

Коефіцієнт масового поглинання постійний для даної речовини і не залежить від його фізичного стану. На підставі табличних даних μ простих елементів можна розрахувати μ складної речовини по формулі [43]:

$$\mu = \frac{\mu_1 a y_1 + \mu_2 b y_2 + \dots}{a y_1 + b y_2 + \dots} \quad (2.2)$$

де a , b – атомна вага елементів A , B ...;

y – стехіометричні коефіцієнти у формулі речовини A_{y_1}, B_{y_2}, \dots

Можливість підсумовування μ простих елементів для розрахунку μ складних речовин пояснюється тим, що гамма-промені, пронизуючи речовину, взаємодіють з електронами внутрішніх оболонок атома, і на їх поглиннанні не позначаються зовнішні електрони, що беруть участь в хімічних зв'язках.

Технічні властивості розроблених матеріалів визначались за стандартними методиками: жаростійкість – за ISO 528:1983, термостійкість –

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	Лист
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		33

за ГОСТ 7875.2-94, ступінь розміщення – за величиною зменшення механічної міцності при підвищенні температури, термічний коефіцієнт лінійного розширення – дилатометричним методом за допомогою кварцового дилатометру ДКВ-5А.

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

Таким чином, обрані вихідні сировинні матеріали та методи дослідження дозволяють отримати та на високому технологічному рівні визначити фізико-механічні та технічні властивості розроблюваних цементів та бетонів на їх основі.

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	<i>Лист</i>
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		34

Розділ 3. ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДІВ БАРІЙВМІСНОГО ЦЕМЕНТУ І ЙОГО ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

3.1 Розрахунок сировинних композицій і синтез цементів системи BaO – Al₂O₃ – MgO

Актуальною проблемою на даний час є розроблення складу барійвмісного в'язучого матеріалу на основі сполук багатокомпонентних оксидних систем зі стабільними експлуатаційними властивостями в умовах одночасної дії жорсткого радіаційного опромінення та підвищених температур [1 - 3].

Літературний огляд будови трикомпонентної системи BaO – Al₂O₃ – MgO дозволило визначити область, перспективну з погляду отримання спеціальних в'язучих матеріалів спеціального призначення і встановити принципову можливість отримання алюмобарієвих цементів на основі її композицій. Тому представляє інтерес розробка складів цементів на основі композицій системи BaO – Al₂O₃ – MgO і дослідження їх фізико-механічних і технічних властивостей.

На основі обраної нами оптимальної області барієвого цементу було обрано перетин BaAl₂O₄ - MgAl₂O₄ та задано фазовий склад. Для синтезу барійвмісних цементів на основі сполук системи BaO – Al₂O₃ – MgO

був розрахований хімічний склад.

Розрахунок сировинної суміші (мас. %):

1.

1. BaAl₂O₄ = 30 %:

$$\text{BaO} = 30\% \cdot M(\text{BaO}) / M(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = 30\% \cdot 153 / 253 = 0.18$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\% \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3) / M(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = 30\% \cdot 116 / 253 = 0.13$$

2. MgAl₂O₄ = 70% :

$$\text{MgO} = 70\% \cdot M(\text{BaO}) / M(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 10\% \cdot 40 / 140 = 0.2$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 70\% \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3) / M(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 10\% \cdot 116 / 140 = 0.58$$

Перетин BaAl_2O_4 - 30%; MgAl_2O_4 - 70%

$$\text{BaO} = 0.18$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.71$$

$$\text{Mg} = 0.2$$

2.

1. $\text{BaAl}_2\text{O}_4 = 50\%$:

$$\text{BaO} = 30\% \cdot \text{M}(\text{BaO}) / \text{M}(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = 50\% \cdot 153 / 253 = 0.3$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\% \cdot \text{M}(\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{M}(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = 50\% \cdot 116 / 253 = 0.22$$

2. $\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 50\%$:

$$\text{MgO} = 70\% \cdot \text{M}(\text{BaO}) / \text{M}(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 10\% \cdot 40 / 140 = 0.1$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 70\% \cdot \text{M}(\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{M}(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 10\% \cdot 116 / 140 = 0.4$$

Перетин BaAl_2O_4 - 50%; MgAl_2O_4 - 50%

$$\text{BaO} = 0.3$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.61$$

$$\text{Mg} = 0.1$$

3.

1. $\text{BaAl}_2\text{O}_4 = 70\%$:

$$\text{BaO} = 30\% \cdot \text{M}(\text{BaO}) / \text{M}(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = 70\% \cdot 153 / 253 = 0.4$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\% \cdot \text{M}(\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{M}(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = 70\% \cdot 116 / 253 = 0.3$$

2. $\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 70\%$:

$$\text{MgO} = 70\% \cdot \text{M}(\text{BaO}) / \text{M}(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 30\% \cdot 40 / 140 = 0.08$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 70\% \cdot \text{M}(\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{M}(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 30\% \cdot 116 / 140 = 0.2$$

Перетин BaAl_2O_4 - 30%; MgAl_2O_4 - 70%

$$\text{BaO} = 0.42$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5$$

$$\text{Mg} = 0.08$$

Хімічний і фазовий склад вихідних сировинних сумішей представлені в табл. 3.1.

У лабораторних умовах були синтезовані цементи на основі сполук системи. У якості вихідних сировинних матеріалів були використані вуглекислий барій технічний, оксид магнію та глинозем марки Г – 00.

Таблиця 3.1

Заданні хімічний та фазовий склади

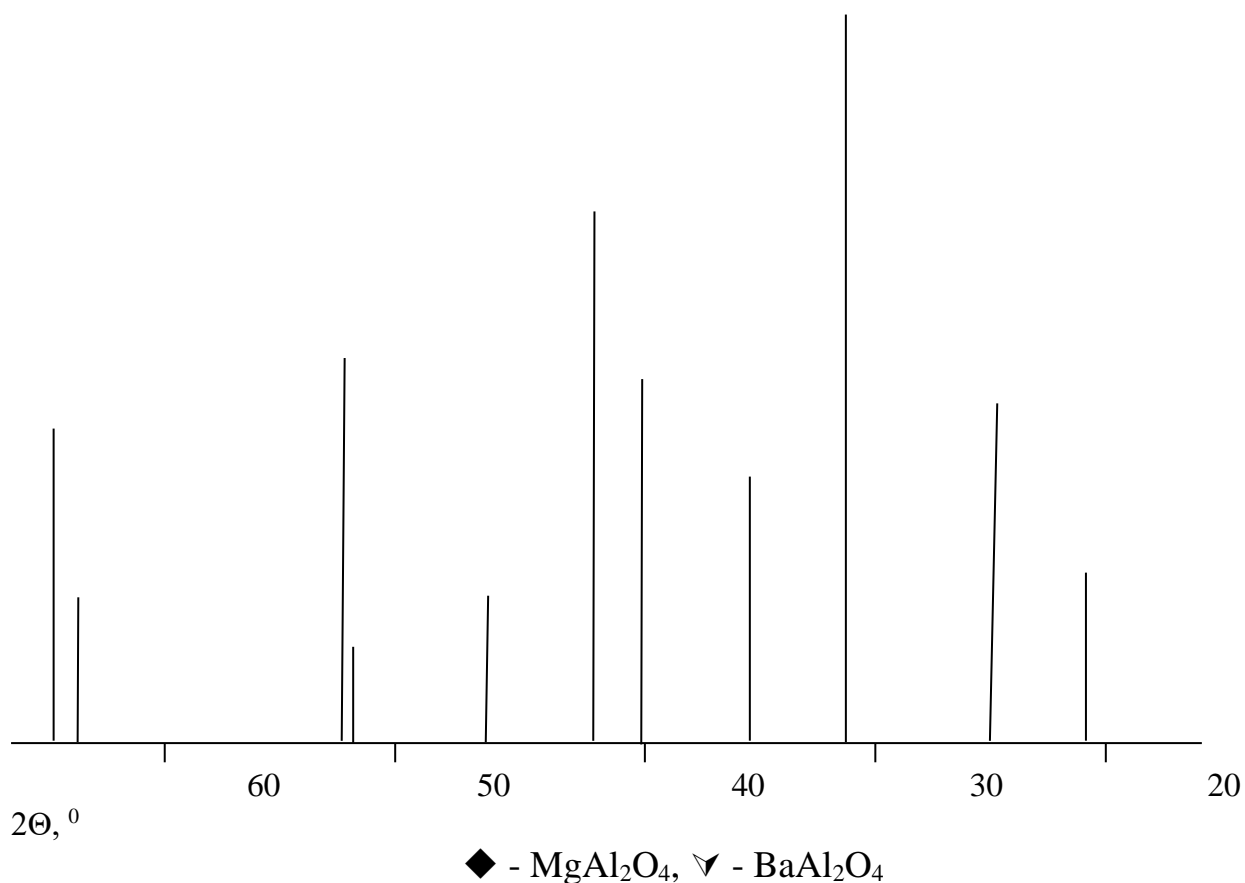
№ п/п	Хімічний склад, мас. %			Фазовий склад, мас. %	
	BaO	Al ₂ O ₃	MgO	BaAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄
1	18	71	20	30	70
2	30	60	10	50	50
3	40	52	8	70	30

Випалення брикетів здійснювалося в криптоловій печі при температурі 1500 – 1550 °С у залежності від фазового складу матеріалу з ізотермічною витримкою при максимальній температурі синтезу 3 години. Повнота синтезу сполук контролювалася рентгенофазним методом аналізу. Проведені розрахунки показують, що вогнетривкими є ті бінарні й потрійні перетини трикомпонентної системи BaO - MgO - Al₂O₃, які містять сполуки BaAl₂O₄, MgAl₂O₄.

Таким чином, отриманий барієвий цемент, до складу якого входять фази BaAl₂O₄, MgAl₂O₄, може бути використаний для розробки нових складів захисних високоміцних, радіаційностійких цементів та спеціальних бетонів.

За наслідками рентгенографічного аналізу встановлено, що основними фазами в синтезованому спеку є BaAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 3,146; 2,605; 2,258; 2,012; 1,789$ м) та MgAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 4,660; 2,858; 2,437; 2,020; 1,554; 1,428$ м).

Таким чином, цемент на основі перерізу $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ складається переважно з моноалюмінату барію та алюмомагнезійної шпінелі, що свідчить про точність дозування вихідних компонентів.



3.2 Розрахунок коефіцієнта масового поглинання для сполук системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Коефіцієнт масового поглинання постійний для даної речовини і не залежить від його фізичного стану. На підставі табличних даних μ простих елементів можна розрахувати μ складної речовини по формулі [59]:

$$\mu = \frac{\mu_1 a y_1 + \mu_2 b y_2 + \dots}{a y_1 + b y_2 + \dots},$$

де а, b – атомні маси елементів А, В;

у – стехіометричні коефіцієнти у формулі речовини А_у₁, В_у₂.

Можливість підсумовування μ простих елементів для розрахунку μ складних речовин пояснюється тим, що гамма – промені, пронизуючи речовину, взаємодіють з електронами внутрішніх оболонок атома, і на їх поглинання не позначаються зовнішні електрони, що беруть участь в хімічних зв'язках.

Розрахунок коефіцієнту масового поглинання оксидів:

Спочатку розраховуються стехіометричні коефіцієнти для оксидів, які входять до сполук перспективних фаз:

ВаО :

$$v(\text{Ba}) = \mu(\text{Ba}) / \mu(\text{BaO}) = 137.36 / 153.36 = 0.9\%$$

$$v(\text{O}) = \mu(\text{O}) / \mu(\text{BaO}) = 16 / 153.36 = 0.1\%$$

Al₂O₃ :

$$v(\text{Al}_2) = 2 \cdot \mu(\text{Al}) / \mu(\text{Al}_2\text{O}_3) = 54 / 102 = 0.52\%$$

$$v(\text{O}_3) = 3 \cdot \mu(\text{O}) / \mu(\text{Al}_2\text{O}_3) = 48 / 102 = 0.47\%$$

MgO:

$$v(\text{Mg}) = \mu(\text{Mg}) / \mu(\text{MgO}) = 24 / 40 = 0.6\%$$

$$v(\text{O}_3) = 3 \cdot \mu(\text{O}) / \mu(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 16 / 40 = 0.4\%$$

Потім розраховують коефіцієнт масового поглинання оксидів:

$$1) \mu(\text{BaO}) = \mu(\text{Ba}) \cdot v(\text{Ba}) + \mu(\text{O}) \cdot v(\text{O}) = 137.36 \cdot 0.9 + 16 \cdot 0.1 = 124.64 \text{ см}^2/\text{г}.$$

$$2) \mu(\text{Al}_2\text{O}_3) = \mu(\text{Al}_2) \cdot v(\text{Al}_2) + \mu(\text{O}_3) \cdot v(\text{O}_3) = 54 \cdot 0.52 + 48 \cdot 0.47 = 51.24 \text{ см}^2/\text{г}.$$

$$3) \mu(\text{MgO}) = \mu(\text{Mg}) \cdot v(\text{Mg}) + \mu(\text{O}) \cdot v(\text{O}) = 24 \cdot 0.6 + 16 \cdot 0.4 = 24 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Далі по відомим оксидів розраховують коефіцієнту масового поглинання перспективних сполук системи обраного перетону:

Розраховуються стехіометричні коефіцієнти для складних сполук BaAl_2O_4 , MgAl_2O_4 які входять до перспективної фази:

BaAl_2O_4 :

$$v(\text{BaO}) = M(\text{BaO})/M(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = 153.36/253 = 0.6\%$$

$$v(\text{Al}_2\text{O}_3) = M(\text{Al}_2\text{O}_3)/M(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = 100/253 = 0.4\%$$

MgAl_2O_4 :

$$v(\text{MgO}) = M(\text{MgO})/M(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 40/140 = 0.022\%$$

$$v(\text{Al}_2\text{O}_3) = M(\text{Al}_2\text{O}_3)/M(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 100/140 = 0.7\%$$

Розрахунок коефіцієнту масового поглинання перспективних фаз:

$$1) \mu(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = \mu(\text{BaO}) \cdot v(\text{BaO}) + \mu(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot v(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$\mu(\text{BaAl}_2\text{O}_4) = 324.4 \cdot 0.6 + 31.293 \cdot 0.4 = 207.15 \text{ см}^2/\text{Г};$$

$$2) \mu(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = \mu(\text{MgO}) \cdot v(\text{MgO}) + \mu(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot v(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$\mu(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 31.293 \cdot 0.7 + 29.44 \cdot 0.2 = 22.4 \text{ см}^2/\text{Г};$$

Коефіцієнт масового поглинання для обраного складу BaAl_2O_4 – 70 мас.%, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - 30 мас.%, за загальною формулою:

$$\mu = \mu(\text{BaO})_n \cdot v(\text{BaO})_n + \mu(\text{Al}_2\text{O}_3)_n \cdot v(\text{Al}_2\text{O}_3)_n + \mu(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n \cdot v(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n;$$

$$\mu = 207.15 \cdot 0.4 + 275.32 \cdot 0.1 + 11.2 \cdot 0.5 = 163.022 \text{ см}^2/\text{Г};$$

Розраховано коефіцієнт масового поглинання на підставі табличних даних μ простих елементів та розрахованих μ складних речовин для перспективного складу BaAl_2O_4 – 30 мас.%, $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ - 70 мас.%, обраної системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.

3.3 Оцінка температур і складів евтектик у системі $\text{BaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Оскільки цементи спеціального призначення, отримані на основі сполук системи $\text{BaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ будуть застосовуватися в умовах високих температур, була проведена оцінка максимально можливих температур служби розроблювальних складів.

Для оцінки поверхонь ліквідусу, температур і складів бінарних і потрійних евтектик найбільше часто використовується метод Епштейна-Хауленда [28]. Вихідні дані для розрахунку представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Вихідні дані для розрахунку температур і складів евтектик системи BaO - MgO - Al₂O₃

Сполука	Кількість атомів у сполуці	Температура плавлення, °C
BaO	2	1923
MgO	2	2826
Al ₂ O ₃	5	2050
BaAl ₂ O ₄	7	1830
MgAl ₂ O ₄	7	2105

Характеристики евтектик перетинів системи наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Характеристики евтектики BaAl₂O₄ – MgAl₂O₄.

№ п/п	Перетин	T _{евт} , °C	Склад евтектики, мол. %		
			X ₁	X ₂	X ₃
5	BaAl ₂ O ₄ – MgAl ₂ O ₄	1737	75,0	25,0	-

Аналіз отриманих результатів показує, що композиції перетинів трикомпонентної системи BaO - MgO - Al₂O₃, які містять сполуки з високою гідралічною активністю, можуть застосовуватися в теплових агрегатах з температурою служби понад 1500 °C. Проведені розрахунки показують, що вогнетривкими є ті бінарні й потрійні перетини трикомпонентної системи

ВаО - MgO - Al₂O₃, які містять сполуки ВаAl₂O₄, MgAl₂O₄. При цьому оптимальними є перетини ВаAl₂O₄ – MgAl₂O₄ (температура плавлення евтектики – 1757 °С) рис. 3.2.

До складу обраних перетинів входять такі сполуки: ВаAl₂O₄ з високою гідралічною активністю, MgAl₂O₄, що має високу температуру плавлення та корозійну стійкість. Це підтверджує правильність вибору області системи, оптимальної з погляду одержання вогнетривких в'язучих матеріалів спеціального призначення.

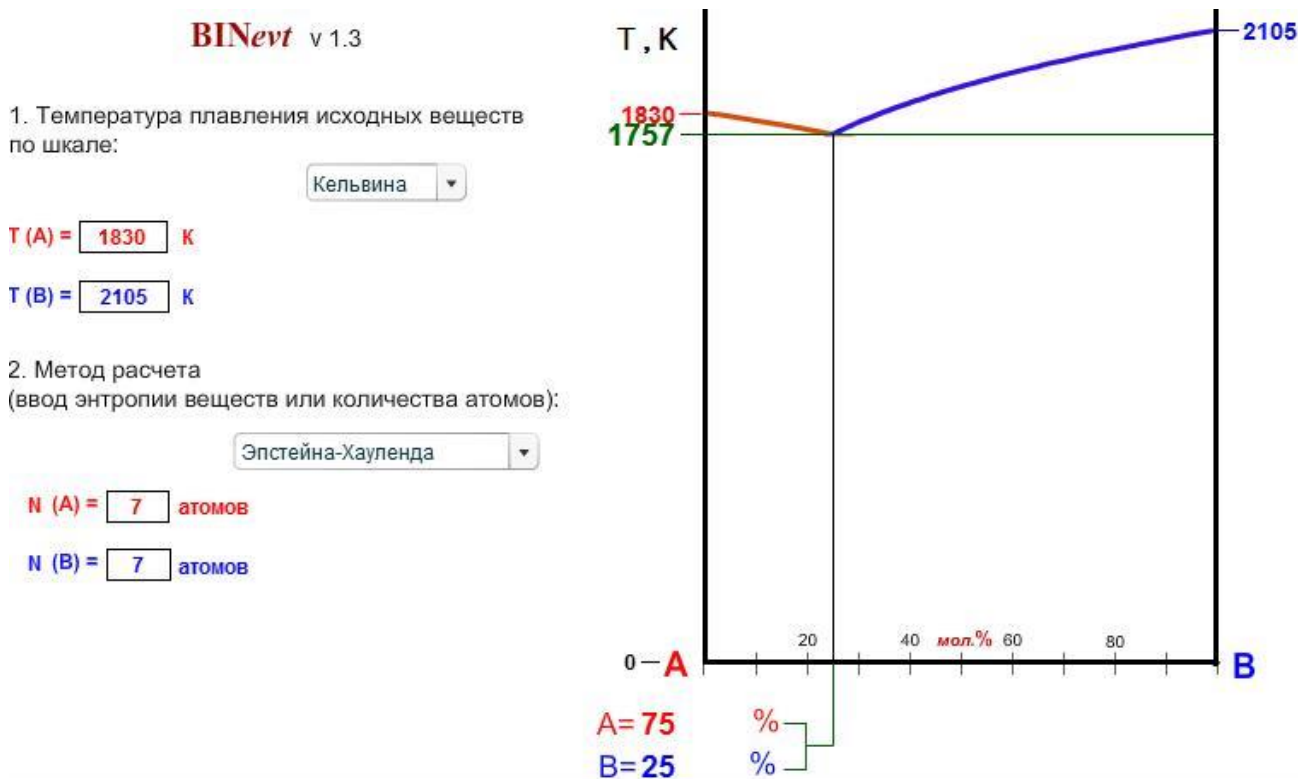


Рис 3. 2 Розрахунок температура плавлення евтектики перетини ВаAl₂O₄ – MgAl₂O₄.

В результаті проведених досліджень встановлена принципова можливість отримання на основі сполук трикомпонентної системи ВаО - MgO - Al₂O₃ вогнетривких швидкотужавіючих, швидкотверднучих високоміцних цементів спеціального призначення, що дозволить

використовувати їх в різних теплових агрегатах з температурою служби понад 1500 °С.

3.4. Дослідження фізико-механічних і технічних властивостей барійвмісних цементів

Фізико-механічні випробування зразків отриманих шпінельних алюмобарієвих цементів проводилися з використанням методики малих зразків М.І. Стрелкова [8], вогнетривкість визначалась за методикою падіння конусу матеріалу, приведеною в роботі [9]. Результати випробувань фізико-механічних і технічних властивостей отриманих складів наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Фізико-механічні властивості шпінельних алюмобарієвих цементів

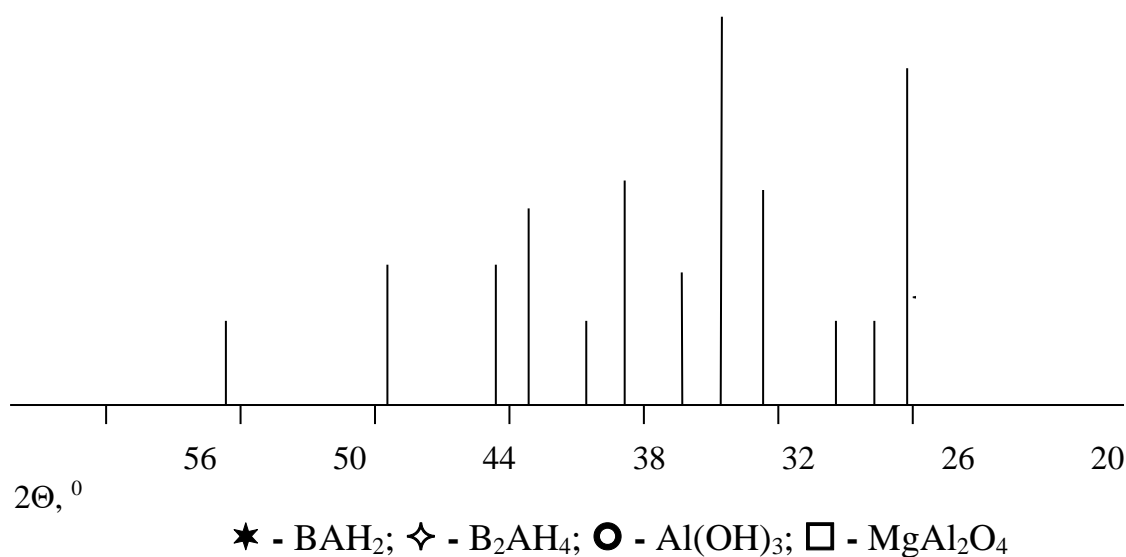
№ п/п	В/Ц	Терміни тужавіння, час- хв		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, доби				Температура плавлення, °С
		початок	кінець	1	3	7	28	
1	0,16	4-10	7-05	6,0	25,0	50,0	56,0	2060
2	0,17	1-10	3-00	38,0	60,0	100,0	131,0	1990
3	0,18	0-18	0-44	40,0	60,0	101,0	133,0	1890

Як видно з представлених результатів, отримані цементи є високоміцними – до 100 МПа, швидкотужавіючими – початок тужавіння від 18 хв. до 4 годин 10 хв., кінець – від 44 хв. до 7 годин 05 хв.; швидкотверднучими – міцність на стиск через 1 добу тверднення до 30 МПа; в'язучими повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,16 - 0,18; з температурою плавлення 1890 – 2060 °С.

Найбільш перспективним, з погляду підвищеної міцності у всі терміни тужавіння та вогнетривкості, на наш погляд, є склад № 5, що має наступний фазовий склад: 70 мас. % $BaAl_2O_4$ і 30 мас. % $MgAl_2O_4$. Цей цемент характеризується високою міцністю – 131 МПа у віці тверднення 28 діб, вогнетривкістю 1990 °С, швидкими термінами тужавіння (початок 1 година 10 хв., кінець – 3 години), з водоцементним співвідношенням 0,17.

Таким чином, отриманий цемент може бути використаний для розробки нових складів вогнетривких корозійностійких конструкційних матеріалів.

Дослідження із залученням рентгенофазового аналізу показують, що основними кристалічними фазами гідратованого шпінельного алюмобарієвого цементу складу № 5 (рис. 4.3) є гідроалюмінати барію $BaAl_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,48; 3,331; 2,522; 1,60; 1,496$ м), $Ba_2Al_2O_5 \cdot 4H_2O$ ($d \cdot 10^{-10} = 3,965; 3,698; 2,976; 2,649; 2,199; 2,146; 2,047; 1,429; 1,426$ м), гідрат глинозему $Al(OH)_3$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,776; 2,263; 2,24; 1,836; 1,819$ м). Крім цього присутня значна кількість алюмомагнезійної шпінелі $MgAl_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,667; 2,818; 2,44; 2,091; 1,573; 1,568; 1,556$ м).



Механічна міцність отриманого матеріалу пояснюється тим, що при затворенні такого цементу водою в розчин переходять іони барію і алюмінат

барію. На поверхні інертної алюмомагнезальної шпінелі $MgAl_2O_4$ в активних центрах кристалізації (дефектах кристалічної решітки) адсорбуються іони барію і $Al_2O_4^{2-}$, що притягують дипольні молекули води. В результаті гідратації утворюються гідроалюмінати барію і гідрат глинозему. З часом гелевидні продукти гідратації переходять в кристалічний стан, відбувається також процес кристалізаційного старіння аморфного гідроксиду алюмінію. Таким чином, гідравлічно активна фаза отриманого матеріалу $BaAl_2O_4$ міцно пов'язана із зернами алюмомагнезальної шпінелі $MgAl_2O_4$, що не прореагувала, завдяки дії когезійних і адгезійних сил, що обумовлює міцність затверділого цементного каменя [10].

Таким чином, встановлено, що склад гідратованого шпінельного алюмобарієвого цементу за даними фізико-хімічного аналізу представляє складний конгломерат новоутворень гідроалюмінатів барію, а також гідроксиду алюмінію як в колоїдному, так і в кристалічному стані, які обумовлюють міцність затверділого цементного каменя.

3.5. Висновок за розділом

В результаті проведених досліджень встановлена принципова можливість отримання на основі сполук трикомпонентної системи $BaO - MgO - Al_2O_3$ вогнетривких швидкоотжуваних, швидкоотверднучих високоміцних цементів спеціального призначення, що дозволить використовувати їх в різних теплових агрегатах з температурою служби понад $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

отримані цементи є високоміцними – до 100 МПа, швидкоотжуваними – початок отжування від 18 хв. до 4 годин 10 хв., кінець – від 44 хв. до 7 годин 05 хв.; швидкоотверднучими – міцність на стиск через 1 добу тверднення до 30 МПа; в'язучими повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,16 - 0,18; з температурою плавлення $1890 - 2060\text{ }^\circ\text{C}$.

Найбільш перспективним, з погляду підвищеної міцності у всі терміни тужавіння та вогнетривкості, на наш погляд, є склад № 5, що має наступний фазовий склад: 70 мас. % $BaAl_2O_4$ і 30 мас. % $MgAl_2O_4$. Цей цемент характеризується високою міцністю – 131 МПа у віці тверднення 28 діб, вогнетривкістю 1990 °С, швидкими термінами тужавіння (початок 1 година 10 хв., кінець – 3 години), з водоцементним співвідношенням 0,17.

Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

4.1. Загальна характеристика умов здійснення дослідження

Охорона праці – це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі трудової діяльності.

4.1.1 Технологічні процеси виробництв та дослідження в хімічних лабораторіях часто виявляються вибухо- та пожеженобезпечними, протікають під високими температурами та тиском, речовини та супутні продукти, попадаючи в робочу зону, можуть бути шкідливими та високотоксичними. Тому необхідно виконати аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів при реалізації технологічного процесу або при проведенні експериментальних досліджень, визначити та обґрунтувати міри та прилади для захисту персоналу, що забезпечують безпечні та нешкідливі умови та високу продуктивність праці (табл.4.1).

Таблиця 4.1

Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників та їх джерела

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	Лист
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		46

Небезпечний (шкідливий) виробничий чинник ГОСТ 12.0.003-74*[61]	Нормативно–технічний документ, що регламентує вимоги безпеки	Джерело виникнення
1	2	3
Висока електрична напруга (220, 380 В)	ПУЕ-87 [43] ГОСТ 12.1.030-81* [44]	Щит управління, млин, сушиль-на шафа
Запиленість	ГОСТ 12.1.005-88 [45] ГОСТ 12.1.007-76* [46]	Завантаження млинів
Шум	ГОСТ 12.1.003-83* [47] ДСН 3.3.6.037-99 [46]	Кульовий млин, вентиляція
Вібрація	ДСТУ 12.1.012:2008 [47] ДСН 3.3.6.039-99 [48]	Кульовий млин, вентиляція
Несприятливий мікроклімат (підвищена температура поверхні обладнання та матеріалів)	ГОСТ 12.1.005-88 [48] ДСН 3.3.6.042-99 [48]	Сушильна шафа, криптолова піч
Статична електрика	НПАОП 00.0-1.29-97 [49] ГОСТ 12.1.018-93 [49]	Млини, підготовки мас

4.1.3 Аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів при проведенні експериментальних досліджень наведені в таблиці 4.2.

Характеристика речовин та матеріалів

Найменування речовини (матеріалу, продукту)	Клас небезпеки ГОСТ 12.1.007-76* [46]	ГДК у повітрі робочої зони, мг/м ³ ГОСТ 12.1.005-88 [49]	Характер дії речовини на організм людини	Перша допомога, заходи безпеки
Al ₂ O ₃ (глинозем)	4	6	Алюмініоз, поразка легень, подразнення верхніх дихальних шляхів, катаракти ВДШ, пневмосклероз неврит слухового нерву, подразнення очей та шкіри	Протипилеві респіратори ШБ-1, „Пелюстка”, захист шкіри та очей за допомогою спецодягу та захисних окулярів, використання вентиляції.
BaCO ₃	4	6	Силікоз, поразка легень, подразнення верхніх дихальних шляхів, пневмосклероз, катаракти ВДШ, подразнення очей та шкіри	Протипилеві респіратори ШБ – 1, „Пелюсток”, захист шкіри та очей за допомогою спецодягу та захисних окулярів, використання вентиляції. Мілкі травми обробляють спиртом, бензином, покривають пов'язкою
MgO	3	0,4	Оксид магнію роздратовує слизисту оболонку, визиває опіки очей, на шкірі стовщення та з'язвлення	Протигаз марки БКФ, респіратори типу «Айстра», «Пелюсток», захист шкіри та очей за допомогою спецодягу та захисних окулярів, використання

Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата
-----	------	---------	--------	------

				вентиляції. Після роботи теплий душ.
--	--	--	--	--------------------------------------

4.1.4 Токсикологічна характеристика речовин та матеріалів при проведенні експериментальних досліджень наведена в таблиці 4.2.

4.1.5. Характеристика пожежовибухонебезпечних властивостей речовин не наведена тому, що горючі речовини та матеріали не застосовуються.

4.1.6 Згідно до НАПБ Б.03.002-2007 [49], приміщення лабораторії по вибухопожежній та пожежній небезпеці відноситься до категорії В. Ступінь вогнестійкості лабораторії, згідно до ДБН В.1.1.-7-02 [46] – III. Клас зон, згідно НПАОП 40.1-1.32-01 [48], – П-II, П-Па. Згідно ПУЕ-87 [49], приміщення лабораторії за ступенем небезпеки ураження людей електричним струмом відноситься до приміщень з підвищеною небезпекою, так як є можливість одночасного доторкання до металоконструкцій, що мають з'єднання з землею, з технологічним апаратом і т. д., з одного боку, та до неметалічного корпусу електрообладнання, з другого боку. Термічне відділення відноситься до особливо небезпечних, так як крім вище сказаного фактору температура повітря в приміщенні підвищена.

Площа і об'єм дорівнює відповідно 5 м² і 17,5 м³ на чоловіка, що відповідає санітарним нормам : $S > 4,5 \text{ м}^2$, $V=15 \text{ м}^3/\text{чол.}$, згідно ДНАОП 0.03-3.01-71 [49].

4.2 Промислова санітарія

4.2.1 Метеорологічні умови повинні бути вибрані у відповідності з вимогами ГОСТ 12.1.005-88 [50] та ДСН 3.3.6.042-99 [51] з врахуванням категорії робіт по енерговитратам при виконанні експериментальних досліджень та пори року. Дані приведені у вигляді табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Допустимі та оптимальні параметри метеорологічних умов

Категорія робіт по енергозатратам	Період року	Температура, °С		Відносна вологість, %, не більше		Швидкість руху повітря, м/с, не більше	
		допустима	оптимальна	допустима	оптимальна	допустима	оптимальна
Середньої важкості, Пб	холодний	15-21	18-20	75	40-60	0,4	0,2
	теплий	16-27	21-23	65, при 26°С	40-60	0,2-0,5	0,3

Для забезпечення нормалізації параметрів мікроклімату в лабораторії передбачені наступні заходи:

- герметизація обладнання (кульовий млин, гідравлічний прес);
- теплоізоляція печі;
- згідно до СНиП 204.05-91* [52] – вентиляція та опалювання в холодний період року.

4.2.2 Характеристика виробничого освітлення приведена в табл. 4.4 (ДБН В.2.5 - 28 - 2006 [53]).

Таблиця 4.4

Характеристика виробничого освітлення

Характеристика зорової роботи	Розряд і підрозряд зорової роботи	Характеристика фону	Контраст між об'єктом і фоном	Природне освітлення		Штучне освітлення		Джерело світла і типи світильників
				вид	e_n , %	вид	E_{min} , лк	
Середньої	IVг	Світлий	Великий	Бокове	1,5	Загальне	150	Люмінесцентна

Лист

НУЦЗУ.СХ та ХТ

Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата	50
-----	------	---------	--------	------	----

точності				одно сторон не		або комбі- новане	300	лампа ЛД 40 - 4, світільни к ЛСП 01 2*40
----------	--	--	--	----------------------	--	-------------------------	-----	--

Так як приміщення лабораторії знаходиться у IV поясі світлового клімату, то

$$e_{IV} = e_n \cdot m \cdot N,$$

де m – коефіцієнт світового клімату. Дорівнює 0,9 (вікна на рівні);

N – номер групи забезпеченості природним світлом (табл. 3. 4 [54])

$$e_2 = 1,5 \cdot 0,9 = 1,35 \%$$

4.2.3 У приміщенні передбачене застосування природної і штучної вентиляції – загальнообмінна приточно-витяжна і місцева витяжна вентиляція. У якості місцевої витяжної вентиляції передбачені витяжні шафи.

Вентиляційна установка розташована в коридорі біля лабораторії. Вона здійснює видалення виробничої шкідливості від технологічного обладнання лабораторії.

4.2.4 У приміщенні лабораторії центральне водяне опалювання. Метеорологічні умови відповідають санітарно-гігієнічним вимогам

ГОСТ 12.1.005-88 [48], ДСН 3.3.6.042-99 [49].

4.2.5 У лабораторії встановлене технологічне обладнання, що не викликає при експлуатації механічних коливань і принцип роботи якого заснований на ненаголошених процесах. Шумовий фон і вібрації відповідають санітарно-гігієнічним вимогам ДСТУ 12.1.012:2008 [40], ДСН 3.3.6.037-99 [54], ДСН 3.3.6.039-99 [55].

4.2.6 Характер водопроводу: об'єднаний (виробничий, пожежний, господарчо-побутовий). Джерела постачання води – міський водопровід. Вид каналізації – об'єднана (господарчо-побутова, виробнича).

4.3 Заходи безпеки

4.3.1 Безпека обслуговування обладнання. При виконанні НДР було використане наступне обладнання: піч МП-2У, сушильна шафа, кульовий млин, прес гідравлічний.

При роботі на млинових станках застосовуються переносні сіточні захисні огорожі. У робочій зоні преса знаходиться захисний щиток. Як захист також використовується кінцевий автоматичний вимикач регулювальника тиску, який при перевищенні максимального навантаження автоматично відключає подачу енергії.

4.3.2 Електробезпека. У лабораторіях застосовуються сушильні шафи, млинові станки, печі. Характеристика споживаної електроенергії: струм змінний, частотою 50 Гц, напруга 380, 220 В, режим нейтрал мереж – з ізольованою нейтраллю. Приміщення лабораторії, згідно ПУЕ – 87 [56] по мірі небезпеки поразки людей електричним струмом, відноситься до приміщення з підвищеною небезпекою, так як можливість одночасного дотику до металоконструкцій будівлі корпусів і механізмів. Термічне віддалення – до особливо небезпечних, так як крім вищезазначеного фактора, температура повітря в приміщенні підвищена. Характеристики споживаної електроенергії джерела електротравматизму приведені в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

Характеристика споживаної електроенергії джерела електротравматизму

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	Лист
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		52

Джерело травматизму	Напруга, В	Род струму	Частота, Гц	Схема мережі
Піч МП-2У	220	Змінний	50	Мережа трьохфазна ізолюваною нейтраллю
Сушильна шафа	220	Змінний	50	

Заходи, щодо захисту працюючих в лабораторії від поразки електричним струмом:

- 1) занулення (сушильна шафа, піч МП-2У);
- 2) ізоляція токоведучих частин, контроль, захисне заземлення печі;
- 3) застосування малих напруг (до 12, 36 В);
- 4) охолодження млинових станків;
- 5) у приміщенні не дозволяється захарашувати проходи до обладнання, електроустановок сторонніми предметами;
- б) автоматичне відключення (магнітний пускатель);
- 7) електрозахисні заходи: ізолюючі підставки, гумові діелектричні рукавички, гумові килими.

4.3.3 Режим особистої безпеки. Кошти індивідуального захисту видаються відповідно до норм згідно ГОСТ 12.4.011-89 [56]. Для працівників лабораторії необхідні заходи індивідуального захисту: спецодяг (халат), разові рукавички, респіратор типу ШБ-1 "Пелюстка", взуття, захисні окуляри.

При надходженні на роботу згідно НПАОП 0.00-412-2005 [57,58, 59] проводиться ввідний інструктаж у відділі охорони праці університету, інженером з охорони праці. У лабораторії первинний інструктаж проводиться керівником робіт, повторний раз в півроку. Інструктаж проводиться з метою підвищення знань норм правил з охорони праці. Позаплановий інструктаж проводиться в тому випадку, якщо в лабораторії стався нещасний випадок або встановлюється нове обладнання або використовуються нові способи отримання виробів або нові сировинні матеріали.

До пільг, що отримуються працівниками лабораторії в зв'язку з шкідливістю роботи, відносяться надбавки до зарплати (до 10%), спецхарчування (молоко), медичне обслуговування.

4.4 Висновок до розділу

Приведені вище заходи дозволяють забезпечити безпечні та нешкідливі умови праці у лабораторії при проведенні дипломної роботи.

					НУЦЗУ.СХ та ХТ	<i>Лист</i>
Зм.	Лист	№ докум	Підпис	Дата		54

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень встановлена принципова можливість отримання на основі сполук трикомпонентної системи $\text{BaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ вогнетривких швидкотужавіючих, швидкотверднучих високоміцних цементів спеціального призначення, що дозволить використовувати їх в різних теплових агрегатах з температурою служби понад $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

Отримані цементи є високоміцними – до 100 МПа , швидкотужавіючими – початок тужавіння від 18 хв. до $4\text{ годин } 10\text{ хв.}$, кінець – від 44 хв. до $7\text{ годин } 05\text{ хв.}$; швидкотверднучими – міцність на стиск через 1 добу тверднення до 30 МПа ; в'язучими повітряного тверднення з водоцементним відношенням $0,16 - 0,18$; з температурою плавлення $1890 - 2060\text{ }^\circ\text{C}$.

Найбільш перспективним, з погляду підвищеної міцності у всі терміни тужавіння та вогнетривкості, на наш погляд, є склад № 5, що має наступний фазовий склад: $70\text{ мас. \% BaAl}_2\text{O}_4$ і $30\text{ мас. \% MgAl}_2\text{O}_4$. Цей цемент характеризується високою міцністю – 131 МПа у віці тверднення 28 діб , вогнетривкістю $1990\text{ }^\circ\text{C}$, швидкими термінами тужавіння (початок $1\text{ година } 10\text{ хв.}$, кінець – 3 години), з водоцементним співвідношенням $0,17$.

Таким чином, розрахунковий склад барійвмісного клінкеру з достатньою вірогідністю відповідатиме кількісному та якісному співвідношенню фаз у реальному клінкері, що дає можливість цілеспрямованим синтезом отримувати спеціальний цемент заданого фазового складу та розробляти на його основі жаростійкі радіаційностійкі матеріали для елементів конструкцій радіаційного захисту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Информация об аварии на Чернобыльской АЭС и ее последствиях, подготовленная для МАГАТЭ // Атомная энергия. – 1986. – Т. 61, вып. 5. – С. 301-320.
2. Дубровский В.Б. Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующих излучений / В.Б. Дубровский, З.П. Аблевич. – М.: Стройиздат, 1983. – С.23-25.
3. Дубровский В.Б. Строительство атомных электростанций / В.Б. Дубровский, П.А. Лавданский, И.А. Енговатов – М.: АСВ, 2010. – 368 с.
4. Павленко В.И. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов / В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, И.С. Елифановский // Перспективные материалы. – 2006. – №3. – С. 22-24.
5. Черняев А.П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом / А.П. Черняев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 152 с.
6. Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов / А.Д. Амаев, А.М. Крюков, И.М. Неклюдов [и др.]; под ред. А.М. Паршина и П.А. Платонова. – СПб.: Политехника, 1997. – 312 с.
7. Методики и алгоритм синтеза радиационно-защитных материалов нового поколения / Е.В. Королев, А.П. Самошин, В.А. Смирнов [и др.]. – Пенза: ПГУАС, 2009. – 130 с.
8. Денисов А.В. Радиационная стойкость минеральных и полимерных строительных материалов / А.В. Денисов, В.Б. Дубровский, В.Н. Соловьев.
9. 20 років Чорнобильської катастрофи. Погляд у майбутнє: Національна доповідь України. – К. : Атіка, 2006. – 224 с.

18. А.с. 4021Р НРБ, МКИ³ С 04 В 7/48. Бариево-кальцев клинкер / В.В. Вьялков, Л.И. Христякиева, Л.С. Гигова [и др.] (НРБ) – № 70849; заявл. 26.06.85; опубл. 28.11.86.
19. Черняев А.П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом / А.П. Черняев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 152 с.
20. Пат 21050 А Україна, МКИ С 04 В 14/36. Бетонна суміш / Мельнік Ю.М., Шабанова Г.М. (Україна); заявник та патентовласник ХДПУ. – № 93006079; заявл. 24.06.93; опубл. 07.10.97; Бюл. № 10.
21. Павленко В.И. Тяжелый бетон для защиты от ионизирующих излучений / В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский // Строительные материалы. – 2007. – №8. – С. 2-4.
22. Ю.С. Влияние ионизирующего излучения на цементы / Ю.С. Черниковский, А.П. Королаева, И.В. Верошинский // Журнал прикладной химии. – 1992. – Т. 2, № 56 – С. 2736-2739.
23. Пергаменщик Б.К. Возведение специальных защитных конструкций АЭС / Б.К. Пергаменщик, В.И. Теличенко, Р.Р. Темишев; под общ. ред. В.И. Теличенко. – М.: Издательский дом МЭИ, 2011. – 239 с.
24. Каверская Е.Н. Низкотемпературная фосфатная керамика для иммобилизации низкоактивных отходов / Е.Н. Каверская, Т.Н. Кольчева, А.С. Алой // Радиоактивные отходы: хранение, транспортировка, переработка. Влияние на человека и окружающую среду: Междунар. конф.; 14-18 октября 1997 г.: матер. конф. – СПб.: ЦНИИКМ, 1997. – С. 23.
25. Виноградов Б.Н. Влияние заполнителей на структуру и свойства бетонов / Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1986. – 249 с.
26. Шабанова Г.М. В'язучі матеріали. Практикум / Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, О.В. Христич. – Харків: НТУ «ХП», 2014. – 220 с.
27. Головина Е.А. Основы радиационного материаловедения / Е.А. Головина, В.Б. Маркин. – Барнаул: АлтГТУ, 2008. – 145 с.

28. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. / В.Г. Батраков. – М.: Технопроект, 1998. – 768 с.
29. Павленко В.И. Радиационно-защитный тяжелый бетон на основе железорудного минерального сырья / В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, Д.В. Воронов // Известия ВУЗов. Сер. «Строительство». – 2007. – №4. – С. 40-42.
30. Henning O. The Infrared Spektra of Minerals / Edited by V.C. Farmer. – London, 1974. – 570 p.
31. Кутателадзе К.С. Свойства смесей боросодержащего барийсерпентини-тового цемента с чугунным порошком / К.С. Кутателадзе // Бетон и железобетон. – 1973. – № 3. – С. 25-28.
32. Мельник М.Т. Огнеупорные цементы / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, Н.Н. Шаповалова. – К.: Вища школа, 1984. – 121 с.
33. Материаловедение. Технология конструкционных материалов. Радиационное материаловедение / А.М. Паршин, А.Н. Тихонов, Ю.С. Васильев [и др.]; под ред. А.М. Паршина и А.Н. Тихонова. – СПб.: СПбГПУ, 2003. – 331 с.
34. Кузнецова Т.В. Специальные цементы // Т.В. Кузнецова. – СПб.: Стройиздат, 1997. – 297 с.
35. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров В.В. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.
36. Мещеряков Ю.Г. Строительные материалы / Ю.Г. Мещеряков, С.В. Фёдоров. – СПб: ЦИПК, 2012 – 400 с.
37. Improved Cement Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes. – 1993. – 110 p. – (IAEA Technical Reports Series № 350).
38. Петрова Т.М. Радиационностойкий бетон на основе шлакощелочных вяжущих / Т.М. Петрова, П.Г. Комохов, Н.П. Чибисов // Цемент. –

1997. –

№ 1. – С. 33-35.

39. Защита от ионизирующих излучений: в 2-х томах. Т. 2: Защита от излучений ядерно-технических установок / Н.Г. Гусев, Е.Е. Ковалев, В.П. Машкович, А.П. Суворов. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.
40. Панченко В.П. Высокоогнеупорный защитный гидратный бетон с химическими добавками / В.П. Панченко, В.И. Петин // Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Проектирование и строительство». – 1987. – № 1. – С. 29-33.
41. Вылков В. Получение и свойства бариевых силикатных и алюминатных цементов / В. Вылков // Цемент. – 1996. – № 4. – С. 21-23.
42. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье. – М.: Физматиздат, 1961. – 604 с.
43. ПУЭ-87. Правила устройства электроустановок. – М.: Энергоатомиздат., 1987. – 648 с.
44. ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Введен 01.01.89.
45. ГОСТ 12.1.003-83* ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. – Введен 01.07.89.
46. ДСТУ 12.1.012:2008. Вибрационная безопасность Общие требования. – Введен 01.01.2009.
47. ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничого приміщення. – К. 2000.
48. ГОСТ 12.1.007-76*. ССБТ. Вредные вещества. Классификация. Общие требования безопасности. – Введен 01.01.78.
49. НАПБ Б.03.002-2007. Норми визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною і пожежною небезпекою. – Діє з 01.01.2008.

50. ДБН В.1.1.-7-2002. Пожежна безпека об'єктів будівництва. – Діє з 01.01.2003.
51. НПАОП 40.1-1.32-01. Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок. – Діє з 01.01.2002
52. ДБН В.2.5-28-2006. Природне та штучне освітлення. – К: М.нбуд, 2006.
53. Справочник по технике безопасности. /Сост. П.А. Долин./ – М.: Энергоатомиздат., 1984. – 824 с.
54. ДСН 3.3.6.039-99. Санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації. - К. 1999.
55. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку ті інфразвуку. - К. 1999.
56. НПАОП 0.00-1.29-97. Правила захисту від статичної електрики. – Діє з 01.01.98.
57. ГОСТ 12.1.018-93. ССБТ. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие технические требования. – Введен 01.01.94.
58. ГОСТ 12.1.004-91*. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования. – Введен 01.07.95.
59. НАПБ А. 01.001 – 2004. Правила пожежної безпеки в Україні. – Діє з 01.01.2005.