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 кваліфікаційної роботи
за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти

на тему: «Розробка складів захисних цементів для захисту від іонізуючого випромінювання»

Виконав: здобувач вищої освіти 4 курсу за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти,
групи ХТ - 17-243
галузі знань (освітньо-професійної програми)
16 «Хімічна та біоінженерія»,
(«Радіаційний та хімічний захист»)

Владислав КОБЗАР
(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Керівник Олена ХРИСТИЧ
(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Рецензент Алла КОРОГОДСЬКА
(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Харків – 2021 року

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Факультет (підрозділ) _____оперативно-рятувальних сил_____
Кафедра _____спеціальної хімії та хімічної технології_____
Галузь знань _____16 «Хімічна та біоінженерія»_____
Спеціальність_____161 «Хімічні технології та інженерія»_____
(назва)
Освітньо-професійна програма _____«Радіаційний та хімічний захист»_____
(назва)
Рівень вищої освіти _____перший (бакалаврський)_____

ЗАТВЕРДЖУЮ
Начальник кафедри
_____Олена ТАРАХНО
_____
_____
«____» _____20 __ року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

_____Кобзар Владислав Андрийович_____
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи__«Розробка складів захисних цементів для захисту від іонізуючого випромінювання»_____

_____

керівник роботи _Христич Олена Валеріївна, кандидат технічних наук ,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом НУЦЗ України від «__03__»_____03_____2021__року №_41___
2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи _____
3. Вихідні дані до роботи _____Барийвмістний цемент; температура експлуатації 1383^{0}С; швидкі терміни тужавіння; висока міцність; високий коефіцієнт масового поглинання.
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)
Розділ 1. Літературний огляд;_____
Розділ 2. Характеристика сировинних матеріалів і методи дослідження;_____
Розділ 3. Розробка складів барійвмісного цементу та визначення його властивостей;_____
Розіл 4. Охорона Праці._____
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)мультимедійні слайди в кількості – 11 шт

_____
_____
_____

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
4	Дейнека В.В.,доцент кафедри СХХТ,к.т.н., доц.		

7. Дата видачі завдання_____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання роботи	Примітка
1	Оформлення літературного огляду.	06.03.2021р	
2	Розрахунок евтектики перетину Ba3Al2O6 та Ba3Cr2O6	20.03.2021р	
3	Розрахунок складу сировинних матеріалів	10.03.2021р	
4	Розрахунок коефіцієнту масового поглинання гама-випромінювання	20.04.2021р	
5	Дослідження фізико-механічні характеристик це-ментів	29.04.2021 р	
6	Оформлення результатів кваліфікаційної роботи	15.05.2021 р	
7	Оформлення комплексу заходів з охороні праці	20.05.2021р	
8	Подання кваліфікаційної роботи на рецензування	25.05.2021 р	
9	Подання кваліфікаційної роботи до передзахисту	29.05.2021р	
10	Подання кваліфікаційної роботи до захисту	03.06.2021р	

Здобувач вищої освіти_____ ____Владислав КОБЗАР___
(підпис) (Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Керівник роботи _____ ___Олена ХРИСТИЧ_____
(підпис) (Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

РЕФЕРАТ

Звіт про КР: с.62, рис.3, табл.10, джерел 73, додатки 11.

Ключові слова: радіаційна безпека, спеціальні в'яжучи, спеціальні цемент, трикомпонентна система, термодинамічний аналіз, жаростійкість, коефіцієнтом масового поглинання, висока міцність.

Об'єкт досліджень: склади в'яжучих матеріалів спеціального призначення на основі хромітів та алюмінатів барію, та визначення їх експлуатаційних характеристик.

Мета роботи: розробка складів спеціального захисного цементу, стійкого до дії іонізуючих випромінювань, до високих підвищеною міцністю, для матеріалів для споруд глибокого геологічного захоронення радіоактивних відходів.

Стислий зміст роботи та висновки: проведений повний комплекс теоретичних досліджень складів спеціального захисного цементу дозволяє вибрати ідеальну область з точки зору отримання раціональних складів з урахуванням потрібних експлуатаційних характеристик, встановити технологічні параметри синтезу і визначити захисні та фізико-механічні властивості отриманих матеріалів. Розроблені склади спеціального захисного цементу, стійкого до дії іонізуючих випромінювань, з підвищеною міцністю.

Область використання: отриманий спеціальний захисний барійвмісний цемент може бути використаний для розробки нових складів захисних конструкційних матеріалів для запобігання потраплянню радіонуклідів до людей та навколишнього середовища з сховищ радіоактивних відходів глибокого геологічного захоронення.

ЗМІСТ

ВСТУП

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1.Проблеми захисту від іонізуючих випромінювань 3

1.2. Технічні вимоги, що висуваються до матеріалів для захисту від іонізуючих випромінювань 8

1.3. Спеціальні цементи та бетони 12

1.4. Алюмінати барію 17

1.5. Хроміти барію 21

1.6. Сполуки системи $BaO–Al_2O_3– Cr_2O_3$ 24

Висновок до розділу 25

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристика вихідних сировинних матеріалів 26

2.2. Методи досліджень 30

Висновок до розділу 31

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА СКЛАДІВ БАРІЙВМІСНОГО ЦЕМЕНТУ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЙОГО ВЛАСТИВОСТЕЙ

3.1. Розрахунок сировинних композицій і синтез цементів 32

3.2. Розрахунок коефіцієнта масового поглинання для сполук системи та обраних складів 34

3.3Оцінка температур і складу евтектики обраного перетину 40

3.4. Дослідження фізико-механічних властивостей розробленого складу 45

Висновок за розділом 47

РОЗІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

4.1. Загальна характеристика умов здійснення дослідження 48

4.2. Промислова санітарія 50

4.3. Заходи безпеки 53
Висновок до розділу 55
ВИСНОВКИ
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

ВСТУП

Актуальним для захисту від іонізуючих випромінювань є одержання в’яжучих спеціального призначення на основі композиції барійвмісних систем та отримання більш ефективних матеріалів, що задовольняють високому ступеню захисту від радіації та гарантують надійність експлуатації.Тому, розробка складів спеціальних цементів, здатних ефективно послаблювати жорстке іонізуюче випромінювання, протистояти впливу підвищених температур, є актуальною проблемою.Основними матеріалами для біологічного захисту є важкі бетони на основі спеціальних в’яжучих.

При розрахунку складів спеціальних цементів розглядалися природна і технічна сировина: вуглекислий барій технічний, металургійний глинозем, оксид заліза (III). Для отримання продукту певного фазового складу найважливішою умовою при виборі сировини є максимальний вміст основного оксиду, а також постійність і однорідність хімічного складу. Обрані природні і штучно одержані технічні матеріали задовольняють вимогам.

В результаті проведених розрахункових і експериментальних досліджень розроблено склади спеціальних цементу та бетону,на основі сполук барію,передбачається визначення фізико-механічні властивості, згідно стандартних методик для спеціальних в’яжучих матеріалів та оптимізація складівспеціальних цементів та бетонів на їх основі.

Визначення основних технічних властивостей та розрахунки коефіцієнта масового поглинання гамма-випромінювання,дозволять запропонувати розроблені цементі для захисту від іонізуючого випромінювання при одночасній діїтемператур.

Таким чином, розроблені складицементних композиції можуть бути запропоновані для використані при розробки нових різновидів композиційних будівельних матеріалів спеціального призначення, що задовольняють високому ступеню захисту приглибокому геологічному захороненні радіаційних відходів.

Розділ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

1.1. Проблеми захистувід іонізуючого випромінювання

Іонізуюче випромінювання існувало на Землі ще задовго до появи на ній людини. Проте вплив іонізуючих випромінювань на організм людини був виявлений лише наприкінці XIX ст. з відкриттям французького вченого А. Беккереля, а потім дослідженнями П'єраі Марії Кюрі явища радіоактивності.

Іонізуюче випромінювання — це будь-яке випромінювання, взаємодія якого із середовищем призводить до утворення електричних зарядів різних знаків. Розрізняють корпускулярне і фотонне іонізуюче випромінювання.

Корпускулярне — потік елементарних частинок. із масою спокою, відмінною від нуля, що утворюються при радіоактивному розпаді, ядерних перетвореннях, або генеруються на прискорювачах. Це а і b частки, нейтрони, протони та ін.

Фотонне — потік електромагнітних коливань, що поширюється увакуумі з постійною швидкістю 300 000 км/с. Це у - випромінювання і рентгенівське випромінювання.

Флюенс — характеристика випромінювання, інтеграл від потоку по часу. Флюенс пов'язаний із дозою або експозицією. Коли розглядається потік частинок, одиницею вимірювання флюенсу є кількість частинок на одиницю площі, у СІ - м-2. Коли розглядається потік енергії, флюенс вимірюється в одиницях енергії на одиницю площі, у СІ - Дж·м-2.

Повзучість (матеріалів) — явище необоротногзростання деформації твердого тіла з часом при сталому навантаженні. Повзучість пов'язана із пластичністю і особливо властива м'яким матеріалам на зразок полімерів. Деформація тіла, що виникає внаслідок повзучості, має незворотний характер[1].

SEM-EDS (Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) — аналитический метод элементного анализа твёрдого вещества, базирующийся на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра,вариант рентгеноспектрального анализа.

Випромінювання характеризуються за своєю іонізуючою і проникаючою спроможностями. Іонізуюча спроможність випромінювання визначається питомою іонізацією, тобто числом пар іонів, що утворюються частинкою в одиниці об'єму, маси середовища або на одиниці довжини шляху. Різноманітні види випромінювань мають різноманітну іонізуючу спроможність. Проникаюча спроможність випромінювань визначається розміром пробігу, тобто шляхом, пройденим часткою в речовині до її повного зникнення. Джерела іонізуючих випромінювань поділяються на природні та штучні (антропогенні).

Індивідуальні дози, які одержують різні люди від штучних джерел іонізуючих випромінювань, сильно відрізняються. У більшості випадків ці дози незначні, але іноді опромінення за рахунок техногенних джерел у багато тисяч разів інтенсивніші ніж за рахунок природних. Проте слід зазначити, що породжені техногенними джерелами випромінювання звичайно легше контролювати, ніж опромінення, пов'язані з радіоактивними опадами від ядерних вибухів і аварій на АЕС, так само як і опромінення, зумовлені космічними і наземними природними джерелами.

Опромінення населення України за останні роки за рахунок штучних джерел радіації, в основному пов'язане з наслідками аварії на Чорнобильській АЕС, а також експлуатацією і "дрібними" аваріями на інших АЕС.

Тобто ядерні реакції зумовлені перетворенням атомів. І як правило, атоми одного елемента є перетворюються в атоми іншого елемента. Цей процес відрізняється від хімічних реакцій. Хімічні реакції, як правило, передбачають розподіл або перенесення електронів з утворенням сполук. Але замість електронів, які беруть участь у реакції в ядерній реакції ядра атома зазнають змін. Ядерні реакції дають великі зміни в енергії та вимірюваній зміні маси. Крім того, коли атом перетворюється, він виділяє радіацію. Величина виділеної енергії еквівалентна різниці енергій між початковим станом атома та кінцевим станом атома. Радіоактивність ядер пов'язана з нестабільними нуклідами, які перетворюються в більш стабільну форму, випромінюючи іонізуюче випромінювання.

При ядерному опроміненні атомна структура деяких агрегатів може бути перетвора на кристалічній структурі до спотвореної аморфної структури із зменшенням питомої ваги та збільшення обсягу. Це два негативні наслідки пов'язані з перетворення.

-Одне з них полягає в тому, що спотворена внутрішня структура призводить до вищої реакційної здатності перетвореного заповнювачі, які можуть зробити агрегати більш реактивними на певні агресивні хімічні речовини.

-Інший негативний вплив полягає в тому, що збільшення обсягу може спричинити мікротріщини бетону. Вплив ядерного опромінення на кварц та перетворення заповнювача, зазвичай починається з його поверхневого шару. Оскільки нейтрони взаємодіють з ядрами атомів, відстань між гратами всередині матеріалу може змінюватися після зіткнень. Тому нейтрони мають більш значний вплив на щільніі добре кристалізовані матеріали (наприклад: заповнювачі), ніж на випадково структурованих матеріалах звисокою пористістю (наприклад: цементна паста). Під дією ядерного випромінювання внутрішня структура деякихагрегатів може бути перетворена з впорядкованої кристалічної структури в невпорядковану,що призводить до зменшення питомої ваги і збільшення обсягу.

Взаємодії між ядерним випромінюванням і внутрішньоюструктурою бетону призводять до геометричнихзмінам структури в результаті зміщення атомів з їх вузлів решітки і фазиперетворення складових бетону призводять до зменшення пористості і/або утвореннямікротріщина. Ці взаємодії призводять до зміни різних властивостей бетону. Показано, що ззбільшенням дози гамма-випромінювання питома поверхня пір і пористістьпортландцементної пасти зменшуються. Також було показано, що з збільшенням дози гамма-випромінювання концентрація кальциту збільшується, що призводить до карбонізаціїбетон. Експериментальні дослідження показали, що реакційна здатність багатого кремнеземом кварцу до лугу можебути значно збільшеним впливом ядерного випромінювання. В результаті опромінення може привести до

реакції між лугами і кремнеземом в бетонах, що містять агрегати, які зазвичай не реагують. Результати, що свідчать про вплив опромінення на механічні та фізичні властивості бетону, вельми обмежені. Вплив нейтронного і гамма-випромінювання на властивості бетонузалежить від пропорцій бетонної суміші, типу цементу і типу заповнювача. Випробування, що показують вплив гамма-дози на міцність на стиск розчину і бетону, показали, що міцність на стиск бетону, який отримав дозу 5 × 105 Гр, буллаприблизно на 10% менше, ніж у неопромінених зразків. Однак дані розкиданівиставлені ними результати були відносно великі, а набір даних відносно невеликий, так щостатистично достовірні висновки зробити було неможливо. Пізніші результати показують, щоміцність бетону на стиск відносно не залежить від опромінення швидкими нейтронами при експозиціях.Дослідженням було відзначено, що взагалом флюенси нейтронів, що перевищують 1 x 1019 H $см^{-2}$, призведуть до зниженняміцності бетону на розтяг. Показано, що статичний модуль пружності починає незначно зменшуватисяпри флюенсі швидких нейтронів 0,6 x 1019 H $см^{-2}$, однак при 1,2 x 1019 H см-2 він все ще знаходиться в межах 20%із значень модуля пружності, отриманих при випробуванні неопромінених зразків. Відносно короткий термін (тобто, приблизно 300 день) повзучості (навантаження = 10 $Н/мм^2$) і усадки результатів випробувань, отриманих від бетон представник вапняку, який використовується на електростанції Олдберібетон для судин високого тиску піддають середня потужність дози гамма-випромінювання на 11,4 x 103 рад $ч^{-1}$вказав, що повзучості опромінюваних бетону був менше, а усадка більшеніж результати, отримані від неопроміненого зразків. Вплив випромінювання на коефіцієнтиу літературі повідомлялося, що теплове розширення і теплопровідність бетонуаналогічні таким, отриманим з неопролученного термообробленого бетону. Результати показали, щотеплопровідність бетону, підданого нейтронному випромінюванню, знизилася приблизно до 60% відзначення для неопролученного бетону і залишалася відносно постійною припотоках нейтронного випромінювання приблизно до 3,7 × 1019 н $см^{-2.}$ Поєднання механічного навантаження, теплового

ефекту, вологості, радіаційного ефекту ічас визначає відповідну поведінку бетону в ядерних середовищах. Однакнеобхідно вивчити ефекти зв'язку між фізичними і хімічними рушійними силами. Хочатеоретичні методи обмежені, вони можуть бути використані для моделювання впливу ядерноговипромінювання на бетон. Існує кілька методів багатомасштабного моделювання, які можуть враховувати механізмируйнування, починаючи від мікрометрового рівня для внутрішньоїструктури бетону і закінчуючи метровим рівнем для бетонних захисних конструкцій.

А)Обчислювальниймодель оцінки радіаційного пошкодження бетону була використана у зв'язку з проектом проектуванняатомної установки нового покоління для селективного виробництва екзотичних видів в Італії.

В)Це дослідження було вдосконалено звичайно-елементний код для повністю пов'язаних гігротермомеханічних аналізів цементнихматеріалів, що включає вплив ядерного випромінювання черезпараметр термохімічного пошкодження (тобто емпірично заснований на результуючої деградації жорсткості).

Результуючий закон пошкодження пояснює зв'язок вологи, теплопередачі імеханічне поле в бетоні, яке розглядалося як повністю пов'язане пористе середовище. Це дозволилорозробити фронт пошкоджень в бетонній захисній стінці установки при нейтронномуопроміненні і дало результати в межах товщини стінки для тривалих радіаційних прольотів ідекількох бетонних сумішей для оцінки захисних властивостей.

Методи неруйнівного контролю, що застосовуються до залізобетонних конструкцій. Відзначено потенційні методи контролю та випробувань, що мають потенційне застосування для виявленнявпливу радіації на бетонні матеріали (наприклад, температура, іреакція між лугами і кремнеземом,карбонізація)[2].

1.2.Технічні вимоги,що висуваються для захисту від іонізуючого випромінювання

1.2.1.Принципи захисту від іонізуючого випромінювання

Захист від впливу іонізуючих випромінювань шляхом обмеження часу опромінення

Доза X, що впливає на організм, дорівнює добутку потужності дози $X^{\&}$на час t дії випромінювань:

$$X = X^{\&} \cdot t \qquad (1.1)$$

Дотримання цієї умови дозволяє надійно захистити організм від ураження. Так, у зв'язку з неможливостю застосування роботів для очищення 76 покрівлі третього енергоблоку ЧАЕС від високоактивних матеріалів, було прийнято рішення задіяти особовий склад Збройних Сил. Проведений експеримент, показав, що на операцію зі скидання лопатою кількох кусків радіоактивного графіту до підвалу зруйнованого реактора та повернення на землю, було затрачено 1 хвилину 13 секунд, а за показаннями 9 дозиметрів, розміщених на різних ділянках тіла дослідника, зареєстрована доза зовнішнього опромінення від 3,5 до 6 бер. Ураховуючи набутий досвід з проведеного експерименту, під час роботи на даху була встановлена доза одноразового опромінення 20 бер, що забезпечувала реальне виконання аварійних робіт (загальний час роботи в небезпечній зоні кожного військовослужбовця збільшився до 3 хвилин).

1.2.2.Захист від впливу іонізуючих випромінювань шляхом збільшення відстані до джерела іонізуючого випромінювання

Потужність експозиційної дози в повітрі $X^{\&}$ (мР/год) від точкового джерела активністю A (мКі) на відстані R (м) від ізотропного джерела можна розрахувати за формулою:

$$X^{\&} = {A\Gamma}/{R^2} \qquad (1.2)$$

Г – гамма-стала радіонукліда;

$X^{\&}$– потужність експозиційної дози в повітрі, створювана гаммавипромінюванням точкового ізотропного джерела активністю A на відстані R від нього.

1.2.3.Захист від впливу іонізуючих випромінювань шляхом застосування поглинальних екранів і споруд

Зменшити опромінення організму можливо, розташувавши на шляху проходження ІВ поглинальні екрани. Під час вибору захисних екранів необхідно враховувати різницю взаємодії різних видів ІВ із середовищем. Захист від зовнішніх потоків альфа-частинок не викликає особливих труднощів, тому що за високої щільності іонізації, альфа-частинки втрачають свою енергію й поглинаються в аркуша цупкого паперу. Ороговілий шар шкіри людини, що складається з відмерлих клітинок епідермісу, надійно захищає від зовнішнього альфа-випромінювання. Бета-випромінювання має більшу проникаючу здатність: воно проходить у тканини організму на глибину 1–2 см і в алюміній – до 5 мм. Гамма-випромінювання сильніше за все ослабляється важкими матеріалами, що мають високу електронну щільність (сталь, бетон, свинець). Потік нейтронів краще ослабляється легкими матеріалами, що містять ядра легких елементів, наприклад водню (вода, поліетилен). Захисні властивості екрана характеризуються коефіцієнтом ослаблення К, під яким розуміють відношення потужності дози $X_0^{\&}$ або потік Φ_0 випромінювань, що падають на екран, до потужності дози Х& або потоку Ф випромінювань, що пройшли через екран:

$$K = {X_0^{\&}}\Big/{X^{\&}} = {\Phi_0}\Big/{\Phi} \qquad (1.3)$$

Зхист від зовнішніх потоків альфа-частинок не викликає особливих труднощів, тому що за високої щільності іонізації, альфа-частинки втрачають свою енергію й поглинаються в порівняно тонких шарах речовини. Для захисту від них досить аркуша цупкого паперу. Ороговілий шар шкіри людини, що складається з відмерлих клітинок епідермісу, надійно захищає від зовнішнього альфа-випромінювання. Бета-випромінювання має більшу проникаючу здатність: воно проходить у тканини організму на глибину 1–2 см і в алюміній – до 5 мм. Гамма-випромінювання сильніше за все ослабляється важкими матеріалами, що мають високу електронну щільність (сталь, бетон, свинець).

Потік нейтронів краще ослабляється легкими матеріалами, що містять ядра легких елементів, наприклад водню (вода, поліетилен).

Коефіцієнт ослаблення можна подати через лінійний коефіцієнт ослаблення, що характеризує властивості поглинального середовища (рис.1.1). Для цього використаємо математичний вираз закону ослаблення гаммавипромінювання для випадку одношарового захисту й моноенергетичного пучка іонізуючих частинок:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{0\mu x} \qquad (1.4)$$

деΦ_0, Φ – потік гамма-квантів до й після проходження захисного шару відповідно;

x – товщина захисного шару;

μ – лінійний коефіцієнт ослаблення гамма-випромінювання, що визначає відносне зменшення потоку випромінювання внаслідок його проходження через шар середовища 1 см.

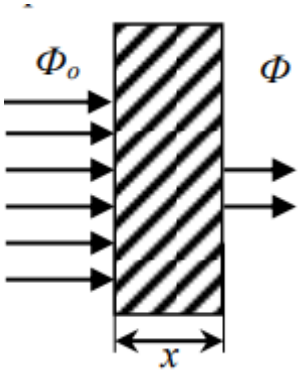

Рис.1.1 –Проходження гаммавипромінювання для випадку одношарового захисту й моноенергетичного пучка іонізуючих частинок.

На практиці захисні властивості матеріалу характеризують шаром половинного ослаблення. Шаром половинного ослаблення називається така товщина поглинача $d_{0,5}$, що зменшує потік гамма-випромінювання у два рази[3].

Як правило, агрегати нормальної ваги використовувалися в біологічних екранах водяних реакторів під тиском, а великовагові агрегати використовувалися в екранах і опорних конструкціях декількох реакторів з киплячою водою (БПР). Було вивчено кілька різних типів наповнювачів для використання в захисних конструкціях, в тому числі такі.

• Водовмісні агрегатів. Гідрозольние агрегати є хорошими матеріалами для радіаційного захисту через їх високий вміст водню, що сприятливо позначається на ослабленні нейтронів. Водень в агрегаті надходить в основному з хімічно зв'язаної води. зазвичай використовуються гідросодержащіе агрегати: зміїний, лимонит, гетит та боксит.

• Важкі агрегати. Щільність екрануючого матеріалу важлива для ослаблення фотонів. Тому для збільшення щільності бетону в радіаційних екранах і, таким чином, зниження вимог до товщини перетину для досягнення заданого рівня екранування використовуються високощільні (важкі) наповнювачі. Типовими важкими агрегатами можуть бути природні руди, такі як магнетит, вітерит, барит, феррофосфор або синтетичні матеріали, такі як залізо і сталь. В випадку, коли потрібна була б товщина звичайного бетону 3,05 м, товщина тільки 2,4 м магнетитового бетону давали еквівалентну ефективність екранування.

• Борсодержащего агрегати. Містять бор агрегати можуть бути використані для радіаційних екранів через їх великого нейтронного перерізу. Ослаблення нейтронів часто призводить до утворення вторинного "жорсткого" гамма-випромінювання. Елементи з великим нейтронним хрестом замість цього секція буде виробляти "м'яке" гамма-випромінювання, яке менш проникає в екранує структуру. Агрегати бору включають Колеманит, борокальціт і ферробор.

Наприклад коли агрегат піддається нейтронному опроміненню, ступінь розширенняагрегату сильно залежить від типу агрегату. Розширення при флюенсе5 х 1019 н / см2 становить близько 1% для вапняку і кременю і близько 0,1% для серпентину. Однак,коли ці наповнювачі використовувалися для виготовлення бетону, отриманий бетон демонструваврозширення, що відрізняється від розрахункового розширення, заснованого на розширенні заповнювачів.

Наприклад, вапняк і Кремінь показали однакову ступінь розширення під дією нейтронного випромінювання. Розширення бетону з кременем приблизно в

п'ять разів більше, ніж з вапняком; більш того, бетон з кварцитовим піском показав сильне розширення, але сам кристалічний кварц показав лише невелике розширення. Ці результати показують, що заповнювачі можуть вступати в реакцію з навколишнього цементною пастою в бетоні, викликаючи більше розширення за рахунок нейтронного випромінювання, ніж те, яке відчуває тільки заповнювач. Ітікава і Коїдзумі (2002) вважали, що це додаткове розширення, можливо, відбувається в результаті ефекту зв'язку між реакція між лугами і кремнеземом і випромінювання[2].

1.3.Спеціальні цементи та бетони

Бетон - штучний кам'яний матеріал, отриманий в результаті формування і затвердіння бетонної суміші. Бетонної сумішшю називається перемішана до однорідного стану пластична суміш, що складається з в'язкої речовини, води, заповнювачів і спеціальних добавок. Склад бетонної суміші підбирають таким чином, щоб при даних умовах твердіння бетон мав заданими властивостями (міцністю, морозостійкістю, щільністю і ін.). Бетон складається з великої кількості зерен заповнювача (приблизно 80 ... 85% обсягу), пов'язаних затверділим в'яжучим речовиною (рис.1.2). Так як в якості наповнювачів застосовують дешеві природні матеріали або відходи промисловості, бетон економічно дуже ефективний матеріал.

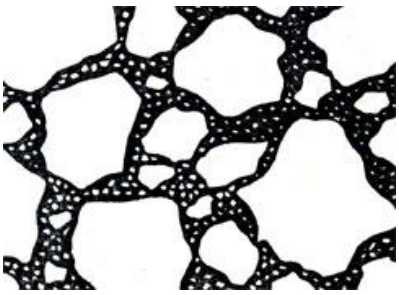

Рис.1.2 –Структура бетону (частки великого і дрібного заповнювача - світлі, цементний камінь - чорний)

Бетон відомий ще з давнини. У Стародавньому Римі, наприклад, з бетону на вапні був побудований ряд складних інженерних споруд. Існує думка, що

блоки єгипетських пірамід також виготовлені з бетону, в'язким в якому служила вапно. Широке застосування бетону починається після освоєння промислового виробництва портландцементу. Сучасне будівництво немислимо без бетону - бетон став основним будівельним матеріалом. Це пояснюється економічністю, технологічністю і доступністю основних сировинних матеріалів. Бетонна суміш являє собою пластично-в'язку масу, порівняно легко приймаючу будь-яку форму і потім мимоволі переходить в камневидное стан. Таким чином отримують кам'яні будівельні вироби будь-якої заданої форми. У наш час отримують бетони з найрізноманітнішими физико-механічними властивостями. Крім звичайного важкого бетону виробляють легкий бетон щільністю, меншою ніж у цегли. Такий бетон має гарні теплоізоляційними властивостями і застосовується для зведення стін житлових та промислових будівель. І, навпаки, при будівництві ядерних установок, наприклад атомних електростанцій, для захисту від іонізуючого випромінювання застосовують особливо важкі бетони, щільність яких в 1,5 ... 2 рази більше щільності граніту. Міцність бетонів досягає 100 МПа, і для конструкційних бетонів межа міцності є основною характеристикою.

Бетон - вогнестійкий матеріал. В даний час отримані бетони, стійкі до найрізноманітніших агресивних дій, і в тому числі жаротривкі бетони, здатні працювати при температурі понад 1000 ° С. При поєднанні бетону і сталі виходить матеріал з ще більш досконалими властивостями - залізобетон.

По щільності бетони ділять на особливо важкі (щільність понад 2500 кг / м3), важкі звичайні (2200 ... 2500 кг / м3), полегшені (1800 ... 2200 кг / м3), легкі (500 ... 1800 кг / м3), особливо легкі теплоізоляційні (500 кг / м3).

По виду в'яжучого бетони підрозділяють на бетони на неорганічних і органічних в'яжучих. До бетонів на неорганічних в'яжучих належать цементні (в'яжучий - портландцемент і його різновиди), силікатні (вапняно-кремнеземистого в'язкого), гіпсові (гіпсові в'яжучі); до бетонів на органічних в'яжучих: асфальтобетон (на бітумі) і полімербетон (на синтетичних смолах).

Одне з основних властивостей бетонної суміші - тиксотропия - здатність розріджувати при періодично повторюваних механічних впливах (наприклад,

вібрації) і знову загусати при припиненні цього впливу. При вібрації сили внутрішнього тертя і зчеплення між частинками зменшуються і бетонна суміш стає текучою. Це властивість широко використовують при укладанні та ущільненні бетонної суміші[4].

Також бетону можно надати жидкостекольні зв'язки для підвищення експлуатаційних властивостей, таких, як вогнетривкість, міцність і водостійкість, їх модифікують спеціальними добавками. Так, при додаванні лужного алюмосиликатного розчину до рідкого скла відбувається різке зниження в'язкості, оскільки збільшення змісту лугів в ньому призводить до руйнування кремнекислородних зв'язків, зниження ступеня полімеризації і зменшення в'язкості системи. У міру збільшення вмісту Al_2O_3 в змішаній зв'язці (незважаючи на одночасне збільшення змісту Na_2O) відбувається підвищення її в'язкості, що пов'язано з зростанням кількості більш жорстких в лужному середовищі алюмосилікатних зв'язків [5].

Як раніше було сказанно бетон є ефективним матеріалом для біологічного захисту ядерних реакторів, оскільки в ньому вдало поєднуються при порівняно низькій вартості висока щільність утримання певної кількості водню в хімічно зв'язаній воді. Для зменшення товщини захисних екранів при зведенні атомних електростанцій і підприємств по виробництву ізотопів поряд зі звичайними застосовують особливо важкі бетони з середньою щільністю від 2500 до 7000 кг / $м^3$ і гідратів бетони з високим вмістом хімічно зв'язаної води. З цією метою використовують важкі природні або штучні наповнювачі: магнетитові, гематитових або лімонітовие залізні руди, барит, металевий скрап, свинцеву дріб і ін. Для отримання гідратних бетонів ефективними є лимонит, серпентиніт і інші матеріали, що володіють поряд з високою щільністю і значним вмістом хімічно зв'язаної води. В якості в'яжучих в особливо важких і гідратних бетонах застосовують Портланд і шлакопортландцемент. Можливе застосування цементу спеціального призначення, що утворює при твердінні підвищений вміст гідросульфоалюмінata, що зв'язує значна кількість води. У гідратних бетонах можна використовувати також глиноземистий і гіпсоглиноземистий цементи, що

зв'язують більшу кількість води, ніж портландцемент. Для поліпшення захисних властивостей в гідратів бетони вводять добавки, що підвищують вміст водню - карбід, бор, хлорид літію і інші добавки, до складу яких входять легкі елементи. Крім поліпшених захисних властивостей, бетон, застосовуваний для влаштування екранів ядерних реакторів, повинен володіти і іншими особливостями: підвищеної температуростойкостью, високою теплопровідністю, низькими значеннями усадки, коефіцієнта термічного розширення і повзучості. Особливо важкі бетонні суміші схильні до розшарування внаслідок значної різниці між густиною цементного тесту і наповнювачів. Для запобігання розшарування рекомендується такі суміші перевозити в автобетоносмесителях, застосовувати методи роздільного бетонування і т. Д. При потоках нейтронів високої інтенсивності, характерних для деяких реакторів на швидких нейтронах, може виникнути необхідність у використанні радіаційностійких бетонів. В результаті впливу іонізуючого випромінювання в структурі бетону можуть відбуватися якісні зміни, характер і глибина яких залежать від властивостей бетону, виду вихідних матеріалів і дози опромінення. При визначенні радіаційної стійкості матеріалів враховуються щільність потоку частинок, інтенсивність випромінювання, поглинена доза випромінювання. Щільність потоку частинок або квантів характеризується відношенням числа частинок, що проникають в сферу елементарного обсягу в одиницю часу, до площі проекції сфери (квант в сек. на кв. метр - з "1 м" 2). На відміну від щільності інтенсивність випромінювання - питома величина енергії (Вт/м^2). Поглинена доза випромінювання дорівнює відношенню поглинутої енергії до маси середовища, що опромінюється (Дж/кг). Наприклад, щільність потоку нейтронів, що випромінюються ядерним реактором, досягає 5 1017с ~ 1м ~ 2, ізотопним джерелом -10 - 108с 1м "2. Інтенсивність випромінювання становить відповідно 104 і 10" 6 Вт / м2. Доза випромінювання, поглинена бетоном конструкцій, розташованих за корпусом ядерного реактора за 30 років його служби становить 1011 - 1012 Дж / кг. Радіаційне опромінення викликає термічну усадку цементного каменю, яка зростає в міру збільшення дози опромінення. При цьому

температура збільшується до 350 ° С і відбувається його часткове зневоднення. Деформації при опроміненні цементного каменю значно перевершують деформації внаслідок випаровування води при розігріві цементного каменю. Усадки сприяють радіаційно-хімічні реакції, в результаті яких можливе утворення хімічно активних частинок, що взаємодіють один з одним. При опроміненні відбувається радіоліз хімічно пов'язаної, адсорбційної і вільної води, цементного каменю, в результаті чого виділяються в газоподібному стані кисень і водень. Радіоліз води супроводжується зниженням міцності цементного каменю, розвитком деформацій повзучості. При опроміненні бетону характерні зниження щільності і збільшення лінійних розмірів зерен заповнювачів. Можливий також перехід мінералів з кристалічного в аморфний стан, що також супроводжується деформаціями розширення. У міру опромінення відбувається утворення і накопичення різних дефектів кристалічної решітки мінералів, що складають наповнювачі. Найбільші зміни при радіаційному впливі характерні для крупнокрісталлическіх глибинних кислих магматичних гірських порід. Зі збільшенням вмісту в структурі гірських порід аморфних фаз і зменшенням розмірів кристалів радіаційна стійкість порід зростає. Модуль пружності бетону в міру підвищення дози опромінення знижується внаслідок накопичення структурних дефектів в заповнювачах і цементному камені. Встановлено, що при значних дозах опромінення межа міцності бетону на стиск знижується в 4 рази, а на розтягнення більш ніж в 2 рази. Для радіаційностійких бетонів переважно застосовувати висококремнеземістие портландцемент з пониженим вмістом алюмінатів і алюмоферитів. В умовах опромінення ефективне використання дрібнозернистих бетонів[6].

1.4. Алюмінати барію

Бінарна система BaO – Al_2O_3 вивчалася Тороповим Н.А., Галаховим Ф.Я., Журавльовим В.Ф., Аппендіно П. і іншими дослідниками. Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. і Пурт Р. встановили наявність наступних стабільних подвійних сполук, які плавляться без розкладання: $Ba_3Al_2O_6$, $BaAl_2O_4$, $BaAl_{12}O_{19}$ [7,8].

У пізніших роботах Аппендіно П. проведені дослідження в системі BaO-Al_2O_3 в області, багатій оксидом барію [9,10]. Йому вдалося встановити, крім відомих раніше, ряд сполук, багатих оксидом барію: $Ba_4Al_2O_7$, $Ba_5Al_2O_8$, $Ba_7Al_2O_{10}$, $Ba_8Al_2O_{11}$, $Ba_{10}Al_2O_{13}$. З цих сполук тільки $Ba_4Al_2O_7$ і $Ba_8Al_2O_{11}$ стійкі при 1400 ^{0}C.Інші розкладаються при температурах, нижче 1400 ^{0}C.

Моноалюмінат барію ($BaAl_2O_4$) плавиться конгруентно при температурі 1830 ^{o}C, має гексагональну структуру з параметрами гратки a_0 = 0,52241нм, c_0 = 0,87947 нм, світлозаломлювання Ng=1,683±0,002, без спайності, у воді легко розчиняється, дійсна щільність 3990 ± 0,03 кг/м^3 [10]. Базою структури $BaAl_2O_4$ служать каркаси тетраедрів AlO_4^-, у яких узагальнені всі вершини. У цих каркасах у відповідних площинах розташовані крупні іони Ba $^{2+}$ [12], зв'язок в тетраедрах AlO_4^- ковалентний, а зв'язок Ba – O – іонний [13].

Моноалюмінат барію в природі не відомий і отриманий тільки штучно. Детальний опис властивостей цього шпінелиду був даний Тороповим Н.А. Встановлено, що взаємодія оксидів барію і алюмінію в суміші складу 1:1 протікає досить інтенсивно при температурах нижче 900 ^{o}C[14]. Повідомляється, що $BaAl_2O_4$ синтезований триразовим випаленням при температурі 1350 ^{o}C з сумарною витримкою 7 годин. Виділення CO_2 в суміші $BaCO_3$ і Al_2O_3 починається при 800 ^{o}C[15], помітно прискорюється при 1150 ^{o}C, практично закінчується при 1350 ^{o}C.Є також дані про те, що твердофазна реакція між $BaCO_3$ і Al_2O_3 починається при температурі 700 ^{o}Сі закінчується при 1450 ^{o}C [16]. Відома робота [17], в якій повідомляється, що взаємодія між $BaCO_3$ і Al_2O_3 в суміші 1:1 здійснюється вже при 720 ^{o}Сі приводить до утворення первинного продукту $BaAl_2O_4$. Сполука $BaAl_2O_4$ є первинним продуктом реакції в сумішах оксидів барію і алюмінію.

Як вже наголошувалося раніше, $BaAl_2O_4$ розчинний у воді (розчинність при 20 ^{o}Сстановить 1,278 г/л [16]), тому він інтенсивно гідратується. Теплота гідратації $BaAl_2O_4$ до 28 діб складає 877,68 Дж/кг [18], має різко виражені в’яжучі властивості [19].

Дослідженню процесу гідратації $BaAl_2O_4$ присвячено безліч робіт. При дослідженні кривих нагрівання гідратованого $BaAl_2O_4$ Журавльовим В.Ф. не було відмічено які-небудь зупинки, це дає підставу припускати, що процес гідролізу при взаємодії $BaAl_2O_4$ і H_2O відсутній. Вода в гидроалюминатах барію, по Журавльову В.Ф., має характер цеоліту, оскільки виділяється в широкому інтервалі температур.

У роботі [20] представлені результати дослідження моноалюмінату барію, визначені фізико-механічні і технічні властивості: терміни схоплювання, нормальна густина цементного тіста, час початку і кінця схоплювання, теплота гідратації при твердненні $BaAl_2O_4$, зміни об'єму і маси зразків, пористості, ступеня гідратації, т.д. Отримані результати дозволяють припустити, що основним кристалогідратом, що визначає міцність каменя є $BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$, який кристалізується у вигляді тонкодисперсних гелеподібних мас з дрібних пластинок. Саме його швидка кристалізація в умовах обмеженої кількості води, ймовірно і задає формування щільного, жорсткого каркаса цементного каменя. У подальших роботах тих же авторів [21] викладені результати досліджень впливу на схоплювання і тверднення $BaAl_2O_4$ різних чинників: температури середовища, дисперсності порошку і надходження в зразок в процесі тверднення додаткової води. Максимальна міцність досягається при напівсухому затворенні з в/ц = 0,14, об'ємна усадка при цьому досягає 2 %, міцність цементного каменя $BaAl_2O_4$, в першу чергу, забезпечує кристалогідрат $BaAl_2O_4 \cdot 7H_2O$.

Фаза $Ba_3Al_2O_6$ має кубічну систему кристалів з параметрами гратки а = 1,4151 нм, плавиться конгруентно при 1750 ^oC[7], за іншими даними ≅ 1600 ^oC[8]. Мікроскопічно характеризується таблітчатою і сферолітовою кристалізацією, кристалізується у вигляді таблиць і волокон, має сильне світлозаломлювання Ng = 1,735. Дійсна щільність, визначена в толуїддині при 25 ^oCскладає 4540 ± 0,001 кг/м^3 [11]. Іон алюмінію в цій сполуці має координацію тетраедра і фаза може бути представлена формулою $Ba_9(Al_6O_{18})$. Необхідно відзначити, що фаза $Ba_3Al_2O_6$ утворюється надзвичайно важко. У сумішах $BaCO_3$ і Al_2O_3 при їх взаємодії незалежно від стехиометрії спочатку утворюється

$BaAl_2O_4$ [22, 23]. На думку деяких авторів фаза $BaAl_2O_4$ є єдиним продуктом реакції в сумішах оксидів барію і алюмінію до 1050 ^oC.

$Ba_3Al_2O_6$ характеризується хорошою розчинністю, взаємодія з водою протікає миттєво [19]. В'яжучі на основі $Ba_3Al_2O_6$ є швидкосхоплюючими, швидкотужавіючими повітряними в'яжучими з сильним тепловиділенням [18]. Проте, міцність цементного каменя на основі $Ba_3Al_2O_6$ незначна [13]. Це пояснюється сильним тепловиділенням, яке викликає внутрішню напругу і деструктивні явища.

Фаза $BaAl_{12}O_{19}$ кристалізується в гексагональній системі. $T_{пл.}$ = 1900 –1915 ^oC[26], характеризується досконалою спайністю по базису, кристалізується у вигляді пластинок, світлозаломлювання – Ng = 1,730; Np = 1,724 [19], за іншими даними Ng = 1, 694 ± 0,002; Np = 1,702 ± 0,002 [11]. Нерозчинний в міцній соляній кислоті і розплавленій соді. Дійсна щільність складає 3690 ± 0,01 кг/м^3. Повідомляється про дослідження утворення $BaAl_{12}O_{19}$ при синтезі з гідролізованих алкоксидів і твердофазному синтезі з $BaCO_3$ і γ-Al_2O_3. У разі твердофазного синтезу в процесі прожарювання при 1100 ^0C відбувається утворення $BaAl_2O_4$.

Система BaO – Al_2O_3 має широке застосування в силікатній технології. На її основі отримують барієво-алюмінатні цементи, високочастотну цельзіанову кераміку, вогнетриви. Особливий інтерес представляє моноалюмінат барію $BaAl_2O_4$, що має різко виражені в'яжучі властивості і високою температурою плавлення. Це дає можливість застосовувати барієві глиноземисті цементи, основним мінералом яких є $BaAl_2O_4$; як зв'язку для отримання вогнетривких і високовогнетривких бетонів, що мають, у порівнянні з вогнетривкими бетонами на звичайних в'яжучих (портландцемент, глиноземистий цемент, і ін.) багато переваг [11]; важких бетонів для біологічного захисту реакторів, і т.д.

1.5. Хроміти барію

Сполуки хрому (III) широко використовуються сучасною вогнетривкою промисловістю, оскільки вони мають високі температури плавлення, стійкість до

дії агресивних середовищ, різкої зміни температур. Проте до недавнього часу ці матеріали застосовувалися у вигляді формованих виробів, у складі заповнювачів набивних і торкрет - мас, вогнетривких і жаростійких бетонів [24, 25].

Дослідження сполук двокомпонентної системи BaO - Cr_2O_3 представляє не тільки науково-теоретичний, але і визначений практичний інтерес для технології виготовлення алюмобарієвого хромвмісного цементу спеціального призначення. Наявність в його складі важкого елементу – барію – обумовлює його підвищені захисні властивості відносно іонізуючих випромінювань, забезпечує корозійну стійкість, а наявність хрому додає стійкість до дії високих температур.

Виходячи зі встановленої аналогії сполук кальцію і барію, можна припустити, що, подібно до системи CaO – Cr_2O_3, в системі BaO – Cr_2O_3 існують сполуки $BaO \cdot Cr_2O_3$ і $3BaO \cdot Cr_2O_3$, з яких перша не повинна володіти в'яжучими властивостями, сполука $3BaO \cdot Cr_2O_3$ повинна володіти в'яжучими властивостями.

У роботі [24] було досліджено процес синтезу сполук з сумішей в стехіометричних співвідношеннях $BaO:Cr_2O_3$ = 1:1 і 3:1. Синтез здійснювався при температурі 1400 °С.

Отримані препарати були піддані мікроскопічному дослідженню і результати приведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Мікроскопія хромітів барію

Препарат	Характеристика
1 : 1	Препарат складається з трав'янисто-зелених ізотропних зерен з N = 2,27. Форма зерен переважно округла. Крупні зерна не прозорі. Розмір зерен коливається від 0,01 до 0,5 мм. Зрідка в дуже невеликій кількості попадаються неправильні зерна, забарвлені в жовтуватий колір, з показником світлозаломлювання N = 2,43 ± 0,030
3 : 1	Препарат складається зі світло-зеленої фази, що має сильну

	дисперсність. Внаслідок цього визначення світлозаломлювання проводилося в натровому світлі, N = 2,05 ± 0,020. Двозаломлення сильне (~ 0,040). Після третього спікання в проміжках між зернами основної маси спостерігалися в невеликій кількості згустки зеленого кольору - оксид хрому, що не прореагував; була зроблена повторна термічна обробка. Після п'ятого спікання спостерігалися одиничні зерна оксиду хрому.

Обидва препарати є чорно-зеленими, дуже щільна опіки, що має твердість вище середньої. Отримані хроміти барію були подрібнені так, що весь матеріал проходив без залишку через сито 4900 отв/см^2. Отримані порошки змішувалися з водою, взятою в кількості 28 % від ваги порошку.

Визначали терміни схоплювання і вивчали механічну міцність отриманого тіста. При дослідженні було встановлено, що:

1) препарат $BaO \cdot Cr_2O_3$ в'яжучими властивостями не володіє, - отримане з порошку $BaO \cdot Cr_2O_3$ тісто не схоплюється і не твердіє;

2) препарат $3BaO \cdot Cr_2O_3$ має в'яжучі властивості - отримане тісто повільно схоплюється і твердне.

При вологому зберіганні зразків складу 1:0 останні показали межу міцності на стиск, через 28 днів, рівний 98,1 кг/см^2.

У роботі [25] приведені результати дослідження діаграми стану псевдобінарної системи оксид барію - оксид хрому.

З огляду на те, що вивчення системи оксид барію - оксид хрому проводилося в рівновазі з повітрям, досліджену систему слід вважати частиною системи $BaO - CrO_3$. У цих умовах при низьких температурах стійкі хромати барію, а при високих - хроміти барію. Крім того, в окислювальних умовах утворюється оксихроміт барію складу $3BaO \cdot Cr_2O_5$ або, по аналогії з хром кальцієвою сполукою $9BaO \cdot 4CrO_3 \cdot Cr_2O_3$.

Крива ліквідусу має два максимуми, які відповідають температурам плавлення двох сполук складу $BaO \cdot Cr_2O_3$ і $3BaO \cdot Cr_2O_3$. Трибарієвий хроміт плавиться конгруентно при температурі 1430 ± 5 °С. Щільність його, визначена

пікнометричним методом, складає 5050 кг/м^3. Кристали трибарієвого хроміту належать до кубічної сингонії і є трав'янисто-зеленими ізотропними зернами неправильної форми з N = 2,2 ± 0,05. Крупні зерна не прозорі.

Монобарієвий хроміт плавиться без розкладання при температурі 1440 ± 5 °С, і має пікнометричну визначену щільність 4607 кг/м^3. Зеленувато-жовті анізотропні кристали монобарієвого хроміту зустрічаються у вигляді зерен товстотаблитчатої або призматичної форми. Згасання пряме і симетричне щодо ліній обмеження; кристали двоосні; двозаломлення сильне (0,05); Ng — 1,95 ± 0,05.

На діаграмі стану окрім двох максимумів спостерігаються три мінімуми, що відповідають температурам плавлення евтектик: BaO і $3BaO \cdot Cr_2O_3$ (1140 °С); $3BaO \cdot Cr_2O_3$ і $BaO \cdot Cr_2O_3$ (1280 °С); $BaO \cdot Cr_2O_3$ і Cr_2O_3 (1300 °С).

В результаті дослідження було встановлено, що оксид хрому в суміші з оксидом барію легко окислюється вже при температурі 300 °С, утворюючи при цьому хромат барію. Останній складається з дрібних прямокутних і ромбічних пластинок і паличок жовтого кольору. Кристали сильно дисперсні. Згасання пряме; двозаломлення дуже слабке; Ng > 1,78; щільність 4500 кг/м^3.

При температурі вище 900 °С хромат барію розкладається на монобарієвий хроміт і оксихроміт. При надлишку в суміші окислу хрому переважно утворюється монобарієвий хроміт. У суміші, багатій оксидом барію, превалює процес утворення оксихроміту барію.

Рентгенографічні дослідження хромобарієвых сполук, стійких при температурах нижче 1150 °С, приводилися на зразках, синтезованих методом твердофазового спікання, а сполуки, стійкі при температурах вище 1150 °С, синтезувалися методом як твердофазного спікання, так і шляхом кристалізації з розплаву з подальшим гартуванням. При цьому хромат барію синтезували при 800 °С, оксихромит барію – при 1125 °С, а моно- і трибарієвий хроміти - при 1400 – 1440 °С.

Монобарієвий хроміт має в’яжучі властивості.

З літературних даних [26] відомо, що із сполук барію на основі оксидів, що мають при високих температурах кислотній характер, в'яжучі властивості мають алюмінати, ферити, хроміти і манганати. Проте не всі сполуки представлених систем підкоряються цьому правилу. Найповніша відповідність приведеному положенню характерна для алюмінатів барію. Що ж до феритів, хромітів і манганатів, то в'яжучі властивості не мають сполуки із ступенем основності, рівним одиниці. Таким чином, із сполук типу BaR_2O_4 (де R – Al, Fe, Cr, Mn) в'яжучі властивості мають сполуки постійною валентністю. Моносполуки із змінною валентністю в'яжучі властивості не мають.

Дослідження діаграм стану, що містять Cr_2O_3, вкрай утруднене, оскільки хром є елементом із змінною валентністю. Тому, всі подальші дослідження будуть проведені для сполук хрому (III), що існують в нейтральних умовах.

Таким чином, системи BaO – Al_2O_3 та BaO –Cr_2O_3 є технологічно важливими, оскільки на їх основі отримують вогнетривкі в'яжучі матеріали, що мають спеціальні властивості.

1.6. Сполуки системи $BaO–Al_2O_3– Cr_2O_3$

Попередньо виконані дослідження багатокомпонентної системи BaO–Al_2O_3– Cr_2O_3, які довели можливість отримання нових типів високоміцних радіаційностійких в'яжучих матеріалів обраній області раціональних складів цементів[27].

Отримані цементи на основі сполук багатокомпонентної системи BaO–Al2O3– Cr2O3 можут бути високоміцними (міцність при стиску у віці 28 діб тверднення досягає 60 МПа), швидкотужавіючими (початок тужавіння від 20 хв. до 2 годин, кінець – до 3 годин 5 хв.), швидкотверднучими (міцність при стиску у віці 1 доби тверднення досягає 30 МПа) в'яжучими матеріалами повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,18 – 0,22.Основні технічні властивості отриманих цементів (температура плавлення понадμпонад 1450 ºС та коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання 240 $см^2$ /г) дозволяють отримувати спеціальні радіаційностійкі бетони з підвищеним

ступенем захисту від іонізуючого випромінювання при одночасній дії температур в інтервалі 1200–1400 ºС[28, 29].

1.6. Висновки до розділу

Аналіз літературних даних показує, що одержання спеціальних захисних цементів на основі алюмінатів і хромітів барію з комплексом заданих експлуатаційних характеристик є актуальною проблемою.

Тому, метою даної дипломної роботи є розробка складів цементів спеціального призначення на основі її композиції сполук барію та хрому.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- Визначити сполуки, найбільш оптимальні з точки зору одержання цементів спеціального призначення.
- Розробити склади цементів спеціального призначення на основі алюмінатів і хромітів барію.
- Визначити їх фізико-механічні та захисні характеристики.
- Розрахувати заходи з охорони праці, техніки безпеки і захисту навколишнього середовища

Розділ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристика вихідних сировинних матеріалів

Для виробництва спеціальних захисних цементів на основі сполук барію та хрому застосують вихідні сировинні матеріали чистого і однорідного хімічного складу, це обумовлено необхідністю отримання кінцевого продукту строго заданого фазового складу. Використані для синтезу цементів технічні реактиви і природні матеріали повністю відповідають цим вимогам.

При дослідженні складівта отриманні в'яжучих матеріалів були використані наступні сировинні матеріали:

- вуглекислий барій технічний (ГОСТ 2149 - 75)
- глинозем марки Г – 00 (ДСТУ – 6912.2 - 93)
- оксид хрому (III) (ТУ 6-09-4272-76)

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів наведений у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %								
	BaO	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	R_2O	CaO	MgO	в.п.п
Вуглекислий барій технічний	77,10	-	-	-	0,22	0,20	-	-	22,48
Глинозем	-	98,46	-	0,05	0,06	0,43	-	-	1,00
Оксид хрома (III)	-	-	99,00	-	-	-	-	-	1,00

Застосовуваний у виробництві барієвих цементів карбонат барію отримують з таких природних мінералів як барит і вітерит.

Бари́т, баритин (*важкий шпат*)— мінерал класу сульфатів, білого або сірого кольору зі скляним блиском. Хімічний склад: $Ba[SO_4]$. Містить (%): BaO — 65,7; SO_3 — 34,3.

За мінеральним асоціаціям баритові руди діляться на мономінеральні і комплексні. З практичної точки зору найбільший інтерес представляють гідротермальні жильні мономінеральні, барито-сульфідні і барито-флюоритові родовища[30].Він утворює жильні тіла в родовищах кольорових металів. Відомі також барити екзогенного походження. Зустрічається у гідротермальних низькотемпературних жильних рудних родовищах, в осадових породах, у зонах вивітрювання гірських порід і рудних родовищах. Наприклад В Україні зустрічається у гідротермальних родовищах Закарпаття (Беганьское родовища, яке представлено двома ділянками Беганьское і Деділовскім.), у Нагольному кряжі та ін. місцях Донбасу, а також у Прикарпатті і Придністров'ї. Беганьское родовища, яке представлено двома

ділянками Беганьское і Деділовскім.Загальні запаси алунита Беганьського родовища складають 246 млн. т. Алуніт-барит-срібло-поліметалічні руди, вторинні кварцити в плагіоріолітових туфах доробратовской свити нижнього сармата, кулясті і лінзоподібні тіла [31].

Основна сировина для отримання барію - баритовий концентрат (80-95% $BaSO_4$), який, в свою чергу, отримують флотацією бариту. Сульфат барію в подальшому відновлюють коксом або природним газом:

$$BaSO_4 + 4C \rightarrow BaS + 4CO \uparrow$$
$$BaSO_4 + 2CH_4 \rightarrow BaS + 2C + 4H_2O$$

Далі сульфід при нагріванні гідролізують до гідроксиду барію (Ba (OH) $_2$) або під дією CO2 перетворюють в нерозчинний карбонат барію ($BaCO_3$), який потім переводять в оксид барію (BaO) (прожарювання при 800 ° C для Ba $(OH)_2$ і понад 1000 ° C для $BaCO_3$):

$$BaS + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2S \uparrow$$
$$BaS + H_2O + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2S \uparrow$$
$$BaCO_3 \rightarrow BaO + CO_2 \uparrow$$

Отримують металевий барій електролізом безводного розплаву хлориду барію:

$$BaCl_2 \rightarrow Ba + Cl_2 \uparrow$$

Ціни на металевий барій в злитках чистотою 99,9% вагаються близько 30 доларів за 1 кг. [32]

Токсичність - водорозчинні компоненти високотоксичні при пероральному проникненні в організм, смертельна доза хлориду становить 0,8-0,9 м Однак, незважаючи на те, що отруєння цими сполуками трапляється, відзначено дуже мало випадків отруєння на виробництві. Отруєння може відбуватися при контакті працівників з виваженою в повітрі пилом розчинних з'єднань, що можливо в процесі подрібнення. Ці сполуки мають сильну стимулюючу дію на всі види м'язів, помітно збільшуючи їх сокращаемость. Вплив на серце може проявлятися в нерегулярних скороченнях, в деяких випадках з подальшою фибрилляцией, що призводять до звуження коронарних судин. Інші наслідки

включають перистальтику кишечника, звуження судин, скорочення сечового міхура і мимовільне напруження м'язів. З'єднання барію також подразнюють слизові оболонки і очі [33].

Алюмінійвмісна сировина. Глинозем – безводний 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/м^3, температура плавлення 2050 ^oC [31]. Тригональна модифікація Al_2O_3 – β - форма є умовним позначенням групи алюмінатів, що відрізняються вельми високим вмістом Al_2O_3. При нагріванні до 1600 – 1700^oCβ- глинозем переходить в α-Al_2O_3.

Для отримання жаростійких цементів застосовують технічний глинозем, що містить не більше 2 мас.% домішок (SiO_2, Fe_2O_3, луги). Такий показник, як величина втрат при прожарюванні, який передбачається стандартом, не є критерієм якості глинозему.

За поширеністю в земній корі алюміній займає 1-е місце серед металів і 3-е місце серед елементів, поступаючись тільки кисню і кремнію. Глобальні запаси алюмінію на Землі (в межах ноосфери) становлять $1{,}2 \cdot 10^9$ т (2000 р.). Проте основною сировиною для виробництва глинозему є боксит (приблизно 95 % світового виробництва глинозему). Пояснюється це головним чином тим, що вміст оксиду алюмінію в промислових сортах бокситу вищий, а кремнезему нижчий, ніж в інших алюмінієвих рудах, а також нефелінів та алунітів. Запаси сировинних матеріалів у світі в цілому обмежені, термін їх вичерпання за прогнозами Римського клубу — 55 років. В природі зустрічається винятково у вигляді сполук, входить до складу 270 мінералів[34, 35].

2.1.3.Окси́д хро́му (III), хро́м(III) окси́д— неорганічнасполука, оксид складу Cr_2O_3. Являє собою речовину зеленого кольору, з гексагональною будовою кристалів. Проявляє амфотерні властивості. Температура плавлення — 2275°C, температура кипіння — 3027°C, густина —

5,22 г/см³. Антиферромагнітний нижче 33°С і парамагнітний вище 55°С. Розчиняється в рідкому оксиді сірки. Не розчиняється у воді, розведених кислотах [36].

Єдиний мінерал хрому, що має промислове значення – *хроміт*($FeCr_2O_4$). Він містить 68 мас. % оксиду хрому і 32 мас. % оксиду заліза. У вогнетривкій промисловості хромові руди використовуються для виготовлення хромомагнезитових і інших хромвмісних вогнетривів і хромобетону, використовуваних для футерування мартенівських і індукційних печей, конверторів, обертових печей в цементній промисловості.

У промислових масштабах оксид хрому добувають з мінералу хроміту ($FeCr_2O_4$). Його сплавляють з карбонатом калію (або натрію) у печі, в яку подається кисень:

$$4FeCr_2O_4 + 8K_2CO_3 + 7O_2 \xrightarrow{1000-1200^oC} 8K_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

Охолоджений розплав перемішують із гарячою водою для розчинення хромату калію, а потім обробляють концентрованою сульфатною кислотою, внаслідок чого випадають кристали сульфату калію, а в розчині залишається дихромат калію, який при концентруванні виділяється у вигляді помаранчевих кристалів $K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Дихромат відновлюють сіркою. Утворений оксид хрому легко відділяється завдяки його низькій розчинності (на відміну від легкорозчинного у воді K_2SO_4):

$$K_2Cr_2O_7 + S \xrightarrow{800-1000^oC} Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

Токсичність і дія на організм

Не токсичний, на відміну від інших хромових сполук. Не відіграє ніякої ролі в організмі, при попаданні в очі може тільки подразнювати їх [36, 37].

2.2 Методи досліджень

Для синтезу зразків заданого фазового складу проводилося послідовне подрібнення, змішування і випал сировинних сумішей. Ретельне подрібнення і змішування сировинних компонентів проводилось у лабораторному кульовому млині «мокрим способом » (вологість шламу - 50 мас. %). Тонкість помелу контролювалась ситовим аналізом (повний прохід через сито № 006) [38]. Перед випалом сировинні суміші формувались методом двостороннього пресування при питомому тиску 60 – 80 МПа. Випал брикетів здійснювався в криптоловій печі при заданих температурах синтезу і ізотермічних витримках. Вимірювання температури в зоні випалу проводилось за допомогою оптичного пірометра. Повнота синтезу сполук контролювалась рентгенографічним методом аналізу.

Фізико-механічні випробування цементу проводилися відповідно до методики малих зразків М.І. Стрелкова, а оптимальні склади цементу випробовувалися відповідно до ГОСТ 310.1 - 96 - 310.4 - 96 [38].

Технічні властивості розроблених матеріалів визначалися за стандартними методиками по ГОСТ 40469-89.

Дослідження фазового складу продуктів випалу сировинних сумішей здійснювалося із залученням фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового.

Температура и склади евтектік в бінарніх перетин системи розраховуваліся по Формулі Епстейна - Хоуленд, а в трікомпонентніх перетин - Шляхом вирішенню системи нелінійніх рівнянь [39].

Коефіцієнт масового поглинання гама випромінювання визначався відповідно до формули:

$$I = I_o e^{-\mu\rho\chi}$$

де I, I_o – інтенсивність падаючого випромінювання і інтенсивність пройшов через матеріал щільністю ρ і товщиною χ;

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 [40]:

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

де a, b – атомні маси елементів A, B;

y – стехіометричні коефіцієнти у формулі речовини Ay_1, By_2.

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.

Висновок до розділу

Аналіз розглянутих природних та технічних матеріалів, а також наведені методи дослідження дозволяють виконати подальші теоретичні та експериментальні дослідження, а також розробити склади цементів спеціального призначення з комплексом заданих експлуатаційних властивостей на основі сполук барію та хрому.

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

3.1.Розрахунок сировини композицій і синтез цементів

На основі раніше проведених теоретичних досліджень виявлено оптимальну область багатокомпонентної оксидної системи, в якій можуть бути отримані барійсвмісні цементи нового класу з високими експлуатаційними властивостями на основі алюмінатів, силікатів та феритів барію. Вибір

оптимальної області системи ґрунтувався на тому, що для отримання високоміцних цементів з високими захисними властивостями від радіаційного випромінювання, до неї повинні входити гідравлічно активні співіснуючі фази з високим коефіцієнтом масового поглинання гамма-випромінювання (чим вище вміст оксиду барію у сполуці, тим вище коефіцієнт масового поглинання гамма-квантів).Таким чином, для отриманнявисокоміцних захисних цементів оптимальним є перетин$Ba_3Cr_2O_6$- $Ba_3Al_2O_6$.

Розрахунок сировинної суміші для отримання цементу наступного фазового складу: 70 мас. % $Ba_3Cr_2O_6$ та 40 30 мас. % $Ba_3Al_2O_6$ здійснювався таким чином:

70 мас. % $Ba_3Cr_2O_6$+ 30 мас. % $Ba_3Al_2O_6$

μ (BaO) = 153 г/моль

μ (Al_2O_3) = 102 г/моль

μ (Cr_2O_3)= 152 г/моль

μ ($Ba_3Cr_2O_6$) = 611 г/моль

μ ($Ba_3Al_2O_6$) = 561 г/моль

Для $Ba_3Cr_2O_6$
$$\begin{cases} BaO = \dfrac{M(BaO)}{M(Ba3Cr2O6)} \cdot 100 \\ Al_2O_3 = \dfrac{M(Cr2O3)}{M(Ba3Cr2O6)} \cdot 100 \end{cases}$$

Для $Ba_3Al_2O_6$
$$\begin{cases} BaO = \dfrac{M(BaO)}{M(Ba3Al2O6)} \cdot 100 \\ Al_2O_3 = \dfrac{M(Al_2O_3)}{M(Ba3Al2O6)} \cdot 100 \end{cases}$$

У $Ba_3Cr_2O_6$міститься:

BaO = 25,04 мас. %

Cr_2O_3 = 24,9 мас. %

У $Ba_3Al_2O_6$ міститься:

BaO = 27,27 мас. %

Al_2O_3 = 18,2 мас. %

Оскільки у сировинній суміші міститься $Ba_3Cr_2O_6$ 70мас. %

$$BaO = \frac{25,04 \cdot 70}{100} = 17,5$$

$$Cr_2O_3 = \frac{24,9 \cdot 70}{100} = 17,4$$

Оскільки у сировинній суміші міститься $Ba_3Al_2O_6 \cdot 30$мас.%

$$BaO = \frac{27,27 \cdot 30}{100} = 8,2$$

$$Al_2O_3 = \frac{18,2 \cdot 30}{100} = 5,5$$

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

Таблиця 3.1

№ п/п	Хімічний склад, мас. %			Фазовий склад, мас. %	
	BaO	**Al_2O_3**	**Cr_2O_3**	**$Ba_3Cr_2O_6$**	**$Ba_3Al_2O_6$**
1	**70,62**	**29,95**	**12,45**	**70**	**30**

На 100 г. сировинної суміші потрібноCr_2O_3=12,45

$BaO/BaCO_3$=70,62/88,57; Al_2O_3=29.95

На 300г. сировинної суміші потрібно :

Cr_2O_3=37,35; $BaCO_3$= 265,71; Al_2O_3= 89,85

3.2.Розрахунок коефіцієнта масового поглинання для обраних споук тарозроблених складів

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 [40]:

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

де a, b – атомні маси елементів A, B;

y – стехіометричні коефіцієнти у формулі речовини Ay_1, By_2.

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 розраховуютьсястехіометричні коефіцієнти для оксидів, які входять до сполук перспективних фаз:

BaO :

$$\upsilon(Ba) = \mu(Ba)/\mu(BaO) = 137.36/153.36 = 0.9\%$$

$$\upsilon(O) = \mu(O)/\mu(BaO) = 16/153.36 = 0.1\%$$

Al_2O_3 :

$$\upsilon(Al_2) = 2\cdot\mu(Al)/\mu Al_2O_3 = 53{,}96/101{,}96 = 0.52\%$$

$$\upsilon(O_3) = 3\cdot\mu(O)/\mu(Al_2O_3) = 48/101{,}96 = 0.47\%$$

Cr_2O_3:

$$\upsilon(Cr) = 2\cdot\mu(Cr)/\mu(Cr_2O_3) = 104{,}02/152{,}02 = 0.68\%$$

$$\upsilon(O_3) = 3\cdot\mu(O)/\mu(Cr_2O_3) = 48/152{,}02 = 0.3\%$$

Потім розраховують коефіцієнт масового поглинання оксидів:

1) $\mu(BaO)=\mu(Ba)\cdot\upsilon(Ba)+\mu(O)\cdot\upsilon(O)=359\cdot0.9+12.7\cdot0.1=324.4$ см^2/г.

2) $\mu(Al_2O_3)=\mu(Al_2)\cdot\upsilon(Al_2)+\mu(O_3)\cdot\upsilon(O_3)=48.7\cdot0.52+12.7\cdot0.47=31.29$ см^2/г.

3) $\mu(Cr_2O_3)=\mu(Cr_2)\cdot\upsilon(Cr_2)+\mu(O_3)\cdot\upsilon(O_3)=259\cdot0.68+12.7\cdot0.3=179.93$ см^2/г.

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

Розраховуютьсястехіометричні коефіцієнти для складних сполук $Ba_3Al_2O_6$,$Ba_3Cr_2O_6$ які входять до перспективної фази:

$Ba_3Cr_2O_6$:

$$\upsilon(Ba)= 3\mu(Ba)/\mu(Ba_3Cr_2O_6)=412,08/612,1=0.67\%$$

$$\upsilon(Cr)=2\mu(Cr)/\mu(Ba_3Cr_2O_6)=104.02/612,1=0.17\%$$

$$\upsilon(O)=6\mu(O)/\mu(Ba_3Cr_2O_6)=96/612,1=0.16\%$$

$Ba_3Al_2O_6$:

$$\upsilon(Ba)=3\mu(Ba)/\mu(Ba_3Al_2O_6)=412,08/562,04=0.73\%$$

$$\upsilon(Al)=\mu(Al)/\mu(Ba_3Al_2O_6)=53,96/562,04=0.096\%$$

$$\upsilon(O)=\mu(O)/\mu(Ba_3Al_2O_6)=96/562,04=0.17\%$$

Розрахунок коефіцієнту масового поглинання перспективних фаз:

$$1)\ \mu(Ba_3Cr_2O_6) = \mu(Ba)\cdot\upsilon(Ba)+ \mu(Cr)\cdot\upsilon(Cr))+ \mu(O)\cdot\upsilon(O)$$

$$\mu(Ba_3Cr_2O_6) =359\cdot0.67+259\cdot0.17+12,7\cdot0.16=286,6\ см^2/г;$$

$$2)\ \mu(Ba_3Al_2O_6) = \mu(Ba)\cdot\upsilon(Ba)+\mu(Al)\cdot\upsilon(Al))+\mu(O)\cdot\upsilon(O)$$

$$\mu(Ba_3Al_2O_6) = 359\cdot0.73+48,7\cdot0.096+12,7\cdot0,17=268.9см^2/г;$$

Коефіцієнт масового поглинання для обраного складу $Ba_3Cr_2O_6$– 70 мас.%, $Ba_3Al_2O_6$- 30 масза загальною формулою:

$$\mu= \mu\ (Ba_3Cr_2O_6)\cdot\upsilon(Ba_3Cr_2O_6)+\mu(Ba_3Al_2O_6)\cdot\upsilon(Ba_3Al_2O_6);$$

$$\mu = 286,6\cdot0.7+268,9\cdot0.3=281,3\ см^2/г;$$

Таким чином, в результаті теоретичних і експериментальних дослідженьрозраховано та оптимізовані областіскладів, що містять 70 мас. % $Ba_3Cr_2O_6$трибарієвого хроміту, а також 30 мас. % $Ba_3Al_2O_6$алюмінатубарію.

3.3 Оцінка температур і складу евтектики обраногоперетину

Евтектика, англ. eutectic, eutecticum (від грецького слова "eutektos" - легко плавиться) - суміш компонентів, які плавляться при певній, мінімальній температурі. Ливарний сплав може бути евтектикой (евтектичних сплав).

Тверда евтектика-механічна суміш твердих фаз того ж складу. Таким чином тверда евтектіка- це продукт кристалізації рідкої евтектики. Температура плавлення твердої евтектики для такої системи нижче температури плавлення суміші цієї системи будь-якого іншого складу[41].

Оскільки цементи спеціального призначення, отримані на основі сполук системи BaO - Cr_2O_3- Al_2O_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 Епстейна-Хауленда [42]. Вихідні дані для розрахунку представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Вихідні дані для розрахунку температур і складу евтектик

Сполука	Кількість атомів у сполуці	Температура плавлення, ^{0}C	Літературне джерело
BaO	2	1923	[43]
Cr_2O_3	5	1990	[43]
Al_2O_3	5	2050	[43]
$Ba_3Cr_2O_6$	11	1430	[44]
$Ba_3Al_2O_6$	11	1543	[44]

Характеристики евтектик перетинів системи наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Характеристики евтектики $Ba_3Cr_2O_6$– $Ba_3Al_2O_6$.

№ п/п	Перетин	$T_{евт}$, ^{0}C	Склад евтектики, мол. %		
			X_1	X_2	X_3
1	$Ba_3Cr_2O_6$– $Ba_3Al_2O_6$	1383	69,0	31,0	-

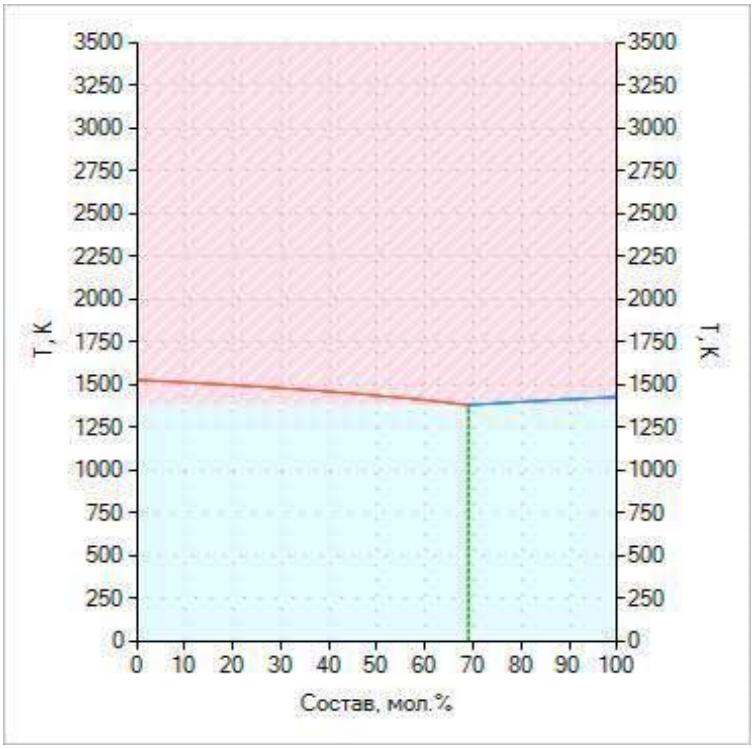

Рис. 3.1Розрахунок евтектики перетину $Ba_3Cr_2O_6$ та $Ba_3Al_2O_6$

Аналіз отриманих результатів показує, що композиції перетини$Ba_3Cr_2O_6$–$Ba_3Al_2O_6$, які містять сполуки з високими захисні властивості μ = 281,3 $см^2/г$, можуть застосовуватися в теплових агрегатах з температурою служби до 1300 ^0C. Проведені розрахунки показують, що вогнетривкими, захисними є ті бінарні сполуки $Ba_3Cr_2O_6$, $Ba_3Al_2O_6$, при цьому оптимальними є перетини$Ba_3Cr_2O_6$–$Ba_3Al_2O_6$ (температура плавлення евтектики – 1383 ^0C). Це підтверджує правильність вибору області системи, оптимальної з погляду одержання захисних в'яжучих матеріалів спеціального призначення.

3.4 Дослідження фізико-механічних і технічних властивостей розробленого складу цемента

Визначення водовідведення

Водовідведення має велике значення для одержання однорідного бетонного тіста й для надійного зчеплення цементу, що твердне в бетоні, з великим заповнювачем і залізною арматурою.

Водовіддилення рекомендують визначати в металевих або порцелянових склянках з плоским дном діаметром близько 10 см і висотою близько 15 см, гладкими пнутрішніми поверхнями, бажано з носиком. Для цієї мети замішують два зразки діаметром близько 10 см (внутрішній діаметр склянки) і висотою 6 см.

Кількість цементу на кожну пробу при В/Ц= 0,5 визначають за формулою:

$$Ц = \frac{V}{\frac{1}{\gamma_{пит.ц}} + \frac{В}{Ц}} = \frac{V}{\frac{1}{\gamma_{пит.ц}} + 0{,}5}$$

де V- об'єм зразка, що становить $\pi d^2*h/4 = \pi d^2*6/4 = 4{,}71*d^2$, $см^3$, d-внутрішній діаметр склянки, см; Ɣпит.ц - питома вага цементу.

Кількість води В = Ц*0,5. Цемент і воду перед випробуванням витримують у приміщенні з температурою 20 °С. Наважки цементу й води розміщують у сферичній чаші, попередньо зволоженій ганчіркою. Суміш перемішують вручну протягом 2 хв. Отримане тісто переносять у склянку (попередньо протерту вологою ганчіркою) і додатково перемішують на механічній пропелерній мішали протягом 5 хв. Після закінчення перемішування склянку встановлюють на тверду підставу й, щоб уникнути випаровування води, накривають склом. Під час відстоювання зразок не повинен зазнавати струсів.

Водовідділення цементу визначають шляхом безпосереднього зливання в градуйовану пробірку або циліндр емністю 25 мл (із ціною поділки не більш 0,5 мл) води, що виділилася на поверхні зразка через 3-4 год. з моменту приготування. У випадку якщо при зливанні разом водою потече й пементне тісто, зразок слід замішати знову й збільшити тривалість відстоювання на 1-2 год.

Питоме водовідділення (В.т) визначають за формулою:

$$B_{пит} = \frac{В \cdot 100}{V}\%$$

де В - кількість води, що відділилася, мл; V- початковий об' єм цементного тіста, тобто $4,71d^2$, $см^3$ (d-діаметр склянки).

Питоме водовідділення визначають із точністю до 0, 1%. За оста- точний результат беруть середнє арифметичне із двох значень, причому якщо відхилення окремих значень від середнього перевищує ±5 %, то випробування повторюють.

3.4.1. Визначення термінів тужавіння цементного тіста

Замішаний водою цемент, втрачаючи пластичність, поступово загусає (що відповідає початку тужавіння) і переходить в каменеподібний стан (настає кінець тужавіння). Терміни тужавіння цементу мають важливе значення для проведення робіт, тому що регламентують можливі терміни перевезення і укладання розчинної або бетонної суміші.

Для визначення термінів тужавіння цементу потрібне прилад Віка закріплюється голка площею перетину 1,1 мм і на верхню частину стержня закріплюється додатковий вантаж, щоб зберегти загальну масу стержня з голкою 300 г.

У сферичній металевій чашці готують цементне тісто нормальної густини: 400 г цементу і відповідна кількість води. Наповнене в один прийом цементним тістом кільце п'ять-шість разів струшують, стукаючи скляною пластинкою об стіл. Потім поверхню тіста вирівнюють із краями кільця, зрізуючи надлишок тіста змоченим водою ножем і встановлюють його на столик приладу під голку. Голку приладу Віка доводять до зіткнення з поверхнею тіста, закріплюють стержень гвинтом, після чого, відгвинчуючи гвинт, звільняють стержень і дають голці вільно занурюватися в тісто. Голку занурюють у тісто через кожні 10 хв., пересуваючи кільце після кожного занурення, щоб голка що разу потрапляла в інше місце.

Після кожного занурення голку потрібно витирати ганчірочкою.Початком тужавіння цементного тіста вважають час від початку замішування, тобто доливання води, до моменту, коли голка не буде доходити до дна на 1- 2 мм.Кінцевим моментом тужавіння цементного тіста вважають час від початку замішування до моменту, коли голка буде занурюватися в тісто не більше, ніж на 1- 2 мм.Відповідно до стандарту початок тужавіння цементу має наставати не раніше 45 хв., а кінець тужавіння - не пізніше 10 ч від початку замішування [38].

3.4.2. Визначення міцності цементу

Для виготовлення циліндричних зразків, які випробуються на стиск, застосовують дев'ятигніздову форму: висота форми 14,15 мм, верхній діаметр гнізда 16,25 мм, нижній 15,75мм, середній 16,00 мм.

Форму встановлюють більшим діаметром гнізд догори на скляну пластинку розміром 9 х 9 см. Перед виготовленням зразків внутрішню поверхню стінки форми та пластинку змащують тонким шаром машияного масла. Цементне тісто нормальної густоти заливають у гнізла форми з невеликим надлишком, і масу штикують 10 разів металевим стрижнем діаметром 3 мм. Форму з цементним тістом поміщають у вологе середовище і, після того як тісто трохи затвердне, зачишають ножем врівень з краями форми. Зразки зберігають у формі 24 год, а потім витягують шляхом натиснення великого пальця на поверхню зразка з боку меншого діаметра. Випробування здійснюються після 2; 7; 28 діб тверднення. Зразок піддають стисканню на гідравлічному пресі і фіксують показання манометра. Обчислення границі міцності на стиск Rст (МПа) здійснюється за формулою:

$$R_{\text{ст}} = \frac{63{,}6 \cdot 0{,}8 \cdot n \cdot 10^{-1}}{S_{\text{зр}}}$$

де 63,6-площа плити преса, см^2; 0,8-показання однієї поділки манометра; n- фіксоване показання манометра; Sзр площа зразка, см^2[38].

У лабораторних умовах були синтезовані цементи на основі хромитів і алюмінатів барію. У якості вихідних сировинних матеріалів були використані вуглекислий барій технічний, глинозем марки Г – 00, а також оксид хрому (III) марки ЧДА.

Випалення брикетів здійснювалося в криптоловій печі при температурі 1300 – 1320 °С у залежності від фазового складу матеріалу з ізотермічною витримкою при максимальній температурі синтезу 3 години. Для запобігання переходу хрому (III) в хром (VI) синтез складів проводився під шаром криптола (активного вуглецю) для примусового створення сильновідновлювального середовища. Повнота синтезу сполук контролювалася рентгенофазовим методом аналізу.

За наслідками рентгенографічного аналізу встановлено, що основними фазами в синтезованих спеках є:

у перетині $BaAl_2O_4$ - $BaCr_2O_4$: $BaCr_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,621; 3,55; 3,353; 3,266; 3,146; 2,769; 2,15; 1,704м), $Ba_3Al_2O_6$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 4,12; 3,169; 2,911; 2,377; 2,059; 1,842; 1,681 м), $BaAl_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,146; 2,605; 2,258; 2,012; 1,789 м);

у перетині $BaCr_2O_4$ - $Ba_3Al_2O_6$: $BaCr_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,621; 3,55; 3,353; 3,266; 3,146; 2,769; 2,15; 1,704м), $Ba_3Al_2O_6$ ($d \cdot 10^{-10}$ = = 4,12; 3,169; 2,911; 2,377; 2,059; 1,842; 1,681 м), $BaAl_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,146; 2,605; 2,258; 2,012; 1,789 м);

у перетині $Ba_3Al_2O_6$ - $Ba_3Cr_2O_6$: $BaCr_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,621; 3,55; 3,353; 3,266; 3,146; 2,769; 2,15; 1,704м), $Ba_3Al_2O_6$ ($d \cdot 10^{-10}$ = = 4,12; 3,169; 2,911; 2,377; 2,059; 1,842; 1,681 м), $Ba_3Cr_2O_6$ ($d \cdot 10^{-10}$ = 3,2; 9,03; 2,348; 2,13; 1,95; 1,73 м).

у перетині $Ba_3Al_2O_6$ - $Ba_3Cr_2O_6$: $BaCr_2O_4$ (d·10–10 = 3,621; 3,55; 3,353; 3,266; 3,146; 2,769; 2,15; 1,704м), $Ba_3Al_2O_6$ (d·10–10 = = 4,12; 3,169; 2,911; 2,377; 2,059; 1,842; 1,681 м), $Ba_3Cr_2O_6$ (d·10–10 = 3,2; 9,03; 2,348; 2,13; 1,95; 1,73 м)

Фізико-механічні випробування зразків отриманих алюмобаріевих хромвмісних цементів проводилися з використанням методики малих зразків М.І. Стрелкова [38], коефіцієнт масового поглинання μ розраховувався по формулі, приведеній в роботі [40]. Результати випробувань фізико-механічних і технічних властивостей отриманих складів наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Фізико-механічні властивості розробленого складу цемента

№	В/Ц	Терміни тужавіння час-хв		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, доби				Температура плавлення, ^{0}C	Коефіцієнт масового поглинання,μ, см^2/г
		початок	кінець	1	3	7	28		
1	0.22	0 - 20	3 - 05	22,2	34,6	46,7	59,9	1383	281,3

Таким чином, всі композиції, отримані на основі алюмінатів і хромітів барію потрапляють перетин вибраної оптимальної області, що свідчить про точність дозування вихідних компонентів.Склад розрахованог цементу характеризується високою міцністю – 59,9МПа у віці тверднення28 діб, високим коефіцієнтом масового поглинання μ= 281,3 см^2/г, швидкими термінами тужавіння (попочаток20 хв., кінець – 3 година 05 хв.) та температурою експлуатації 1383 ^{0}C.

Висновок за розділом

Грунтуючись на результатах проведених досліджень - розрахунків сировиної суміші, температури плавлення та складу евтектик, захисних властивостей сполук в перетині трикомпонентної системи $BaO – Al_2O_3 – Cr_2O_3$, можна виділити перспективну область, оптимальну з погляду отримання цементів з комплексом заданих експлуатаційних характеристик: $Ba_3Al_2O_6 – Ba_3Cr_2O_6$. Перспективним, з погляду підвищеної міцності, високого коефіцієнта масового поглинання γ – випромінюванняє склад, що має наступний фазовий склад: 70 мас. % $Ba_3Cr_2O_6$ і 30 мас. % $Ba_3Al_2O_6$. Цей цемент характеризується високою міцністю – 59,9МПа у віці тверднення28 діб, високим коефіцієнтом

масового поглинання μ= 264 см^2/г, швидкими термінами тужавіння (початок20 хв., кінець – 3 година 05 хв.).

Таким чином, отриманий цемент може бути використаний для розробки нових складів спеціальніх захисних від дії γ – випромінювання конструкційних матеріалів.

Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

4.1Загальна характеристика

Охорона праці – це система правових соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів і засобів, спрямованих на збереження здоров'я і працездатності людини в процесі праці. Дія закону поширюється на всі підприємства, установи і організації незалежно від форм власності та видів діяльності, на усіх громадян, які працюють, а також залучені до праці на цих

підприємствах. Державна політика в галузі охорони праці базується на принципах:

1. Пріоритету життя і здоров'я працівників відповідно до результатів виробничої діяльності підприємства і, повної відповідальності власника за створення безпечних і нешкідливих умов праці;
2. Комплексного розв'язання завдань охорони праці на основі національних програм з цих питань та з урахуванням інших напрямів економічної і соціальної політики, досягнень, в галузі науки і техніки та охорони навколишнього середовища;
3. Соціального захисту працівників, повного відшкодування шкоди особам, які потерпіли від нещасних випадків на виробництві і професійних захворювань;
4. Встановлення єдиних нормативів з охорони праці для всіх підприємств, незалежно від форм власності і видів їх діяльності;
5. Використання економічних методів управління охороною праці, проведення політики пільгового оподаткування, що сприяє створенню безпечних і нешкідливих умов праці, участі держави у фінансуванні заходів щодо охорони праці;
6. Здійснення навчання населення, професійної підготовки і підвищення кваліфікації працівників з питань охорони праці;
7. Забезпечення координації діяльності державних органів, установ, організацій та громадських об'єднань, що вирішують різні проблеми охорони здоров'я, гігієни та безпеки праці, а також співробітництва і проведення консультацій між власниками та працівниками (їх представниками), між усіма соціальними групами при прийнятті рішень з охорони праці на місцевому та державному рівнях;
8. Міжнародного співробітництва в галузі охорони праці, використання світового досвіду організацій роботи щодо поліпшення умов і підвищення безпеки праці[45].

До прийняття Закону України «Про охорону праці» матеріальне забезпечення потерпілих на виробництві було обмежено виплатами по листках непрацездатності, втраченого заробітку, а також пенсій по інвалідності та у разі втрати годувальника. Закон значно підняв ціну життя людини добавились виплати одноразової допомоги, а також виплати відшкодування шкоди без урахування одержаних потерпілими пенсій та інших доходів.Зазначені доповнення збільшили розмір отримуваних потерпілими виплат в сотні разів, що свідчить про соціальну направленість розвитку нашої держави. На деяких підприємствах, де умови праці особливо незадовільні, наприклад у Центральному районі Донбасу, виплати досягають 70% фонду заробітної плати і дедалі збільшуються.За даними Всесвітньої Організації Охорони здоров'я (ВОЗ) смертність від несчасних випадків у даний час займає третє місце після серцево-судинних і онкологічних захворювань.Причиною смертності працездатних людей молодого і середнього віку переважно є нещасні випадки. По статистичним даної, найбільш розповсюдженою причиною смерті серед чоловіків у віці від 15 до 36 років є несчасні випадки. [46, 47]

Отже, охорона праці відіграє важливу роль як соціальний чинник, оскільки, якими б вагомими не були трудові здобутки, вони не можуть компенсувати людині втраченого здоров’я, а тим більше життя – те й інше дається лише один раз. Необхідно пам’ятати, що внаслідок нещасних випадків та аварій гинуть на виробництві не просто робітники та службовці, на підготовку якихдержава витратила значні кошти, а перш за все люди - годувальники сімей, батьки та матері дітей.

Окрім соціального, охорона праці має, безперечно, важливе економічне значення – це й висока продуктивність праці, зниження витрат на оплату лікарняних, компенсацій за важкі та шкідливі умови праці тощо. Незадовільний же стан охорони праці важким тягарем лягає на економіку держави. Так, в Україні щороку близько 15 тис. осіб стають інвалідами,

чисельність пенсіонерів внаслідок трудового каліцтва перевищила 150 тис. осіб, щорічна загальна сума виплат на фінансування пільгових пенсій та пенсій з трудового каліцтва, відшкодування заподіяної шкоди потерпілим на виробництві та інших виплат, пов'язаних із незадовільними умовами праці, перевищує 1 млрд. грн.[48, 49]

Таким чином, проблема створення безпечних і нешкідливих умов праці в Україні існувала завжди – про це свідчить статистика нещасних випадків. Оскільки справжній стан охорони праці та рівень виробничого травматизму дещо замовчувались, то багато важливих невідкладних наукових і виробничих завдань з питань умов праці не вирішувались.

4.2.Загальна характеристика умов здійснення дослідження

4.2.1 Технологічні процеси виробництв та дослідження в хімічних лабораторіях часто виявляються вибухо- та пожеженебезпечними, 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.

4.2.2 Аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів при проведенні експериментальних досліджень наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників та їх джерела

Небезпечний (шкідливий) виробничий чинник ГОСТ 12.0.003-74 [50]	Нормативно–технічний документ, що регламентує вимоги безпеки	Джерело виникненя
1	2	3
Висока електрична напруга (220, 380 В)	ПУЕ-87 [51] ДСТУ 7237:2011 [52]	Щит управління, млин, сушиль-на шафа

Запиленість	ГОСТ 12.1.005-88 [50] ДСТУ 7239:2011 [53]	Завантаження млинів
Шум	ДСТУ-Н Б А 3.2-1:2007 [54] ДСН 3.3.6.037-99 [55]	Кульовий млин, вентиляція
Вібрація	ДСТУ 12.1.012:2008 [56] ДСН 3.3.6.039-99 [57]	Кульовий млин, вентиляція
Несприятливий мікроклімат (підвищена температура поверхні обладнання та матеріалів)	ГОСТ 12.1.005-88 [58] ДСН 3.3.6.042-99 [59]	Сушильна шафа, криптолова піч
Статична електрика	ДСТУ 7302:2013 [60] ГОСТ 12.1.018-93 [61]	Млини, підготовлення мас

4.2.3 Токсикологічна характеристика речовин та матеріалів при проведенні експериментальних досліджень наведена в таблиці 4.2[62].

4.2.4 Характеристика пожежовибухонебезпечних властивостей речовин не наведена тому, що горючі речовини та матеріали не застосовуються. ДСТУ Б В.1.1-36:2016 [63], приміщення лабораторії по вибухопожежній та пожежній небезпеці відноситься до категорії В. Ступінь вогнестійкості лабораторії, згідно до ДБН В.1.1.-7-02 [62] – ІІІ. Клас зон, згідно НПАОП 40.1-1.32-01 [64], – П-ІІ, П-ІІа. Згідно ПУЕ-87 [65], 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.

Таблиця 4.2

Характеристика речовин та матеріалів

Найме-нування речо-вини (мате-ріалу, про-дукту)	Клас не-безпеки ДСТУ 7239:2011 [66]	ГДК у повітрі робочої зони, мг/м^3 ГОСТ 12.1.005 -88 [67]	Характер дії речовини на організм людини	Перша допомога, заходи безпеки
Al_2O_3 (глинозем)	4	6	Алюміноз, 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
Cr_2O_3	3	3	Хроміти барію 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 вентиляції. Після роботи теплий душ.

Площа і об’єм дорівнює відповідно 5 м^2 і 17,5 м^3 на чоловіка, що відповідає санітарним нормам : S> 4,5 м^2, V=15 м^3/ чол., згідно ДБН В.2.2-23:2009[68]**.**

4.3. Промислова санітарія

4.3.1 Метеорологічні умови повинні бути вибрані у відповідності з вимогами ГОСТ 12.1.005-88 [56] та ДСН 3.3.6.042-99 [67] 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 енерго-затратам	Період року	Температура, ºС		Відносна вологість, %, не більше		Швидкість руху повітря, м/с, не більше	
		допус-тима	опти-мальна	допус-тима	опти-мальна	допус-тима	опти-мальна
Середньої важкості, IIб	холодний	15-21	18-20	75	40-60	0,4	0,2
	теплий	16-27	21-23	65, при 26ºС	40-60	0,2-0,5	0,3

Для забезпечення нормалізації параметрів мікроклімату в лабораторії передбачені слідуючи заходи:

- герметизація обладнання (кульовий млин, гідравлічний прес);
- теплоізоляція печі;
- згідно до ДБН В.2.5-67:2013[68] – вентиляція та опалювання в холодний період року.

4.3.2 Характеристика виробничого освітлення приведена в табл. 4.4 (ДБН В.2.5-28:2018 [61]).

Таблиця 4.4

Характеристика виробничого освітлення

Характеристика зорової роботи	Розряд і підрозряд зоро-вої роботи	Характеристика фону	Контраст між об'єктом і фоном	Природнє освітлення		Штучне освітлення		Джерело світла і типи світильників
				вид	$e_н$, %	вид	E_{min}, лк	
Серед-ньої точ-ності	IVг	Світ-лий	Вели-кий	Бокове, одно	1,5	Загальне або	150	Люмінесцент на лампа ЛД

				сторонн є		комбі-нуване	300	40 - 4, світильник ЛСП 01 2*40

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

$$e_{IV} = e_{н} \cdot m \cdot N,$$

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

N – номер групи забезпеченості природним світлом (табл. 4. 4 [69])

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

4.3.3 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.

4.3.4 У приміщенні лабораторії центральне водяне опалювання. Метеорологічні умови відповідають санітарно-гігієнічним вимогам ГОСТ 12.1.005-88 [72], ДСН 3.3.6.042-99 [70].

4.3.5 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 7239:2011 [61], ДСН 3.3.6.037-99 [71], ДСН 3.3.6.039-99 [60].

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

4.4. Заходи безпеки

4.4.1 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.

4.4.2 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 ПУЭ – 87 [67] 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

Джерело травматизму	Напруга, В	Род струму	Частота, Гц	Схема мережі
Піч МП-2У	220	Змінний	50	Мережа трьохфазна ізольованою 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) охолоджування млинових станків;

5) у приміщенні не дозволяється захаращувати проходи до обладнання, електроустановок сторонніми предметами;

6) автоматичне відключення (магнітний пускатель);

7) електрозахисні заходи: ізолюючі підставки, гумові діелектричні рукавички, гумові килими.

4.5 Режим особистої безпеки

Кошти індивідуального захисту видаються відповідно до норм згідно ГОСТ 12.4.011-89 [62]. Для працівників лабораторії необхідні заходи індивідуального захисту: спецодяг (халат), разові рукавички, респіратор типу ШБ-1 "Пелюстка", взуття, захисні окуляри.

Основний комплект ЗІЗ складається з комбінезона або костюма, шапочки, спецбілизни, шкарпеток, легкого взуття або черевиків, рукавичок, паперового рушника та носової хустинки разового використання, за необхідності - зимового спецодягу (ватної тілогрійки, брюк), а також ЗІЗорганів дихання в залежності від характеру можливого радіоактивного забруднення повітря.[73]

При надходженні на роботу згідно НПАОП 0.00-412-2005 [66] 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.

Висновок: приведені вище заходи дозволяють забезпечити безпечні та нешкідливі умови праці у лабораторії при проведення НДР.

ВИСНОВКИ

Дана кваліфікаційна робота спрямована на вирішення конкретних задач розробки складів високоміцних цементів, здатних ефективно послаблювати жорстке іонізуюче випромінювання, які можуть бути рекомендовані до

використання при виробництві спеціальних захисних бетонів, використованих для будівництва сховищ для радіоактивних відходів.

В ході роботи виконано аналіз сучасних літературних джерел щодо властивостей та технології отримання спеціальних цементів, розглянуто будову подвійних підсистем, обрано область, оптимальну з точки зору отримання складів алюмобарієвих хромвмісних цементів з комплексом заданих експлуатаційних властивостей. За допомогою фізико-хімічних методів аналізу встановлено фазовий склад клінкерів отриманих цементів, визначено основні фізико-механічні властивості отриманих цементів, розраховані захисні характеристики синтезованих матеріалів. Розраховані заходи з охорони праці, техніки безпеки і захисту навколишнього середовища.

За результатами проведених теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень встановлена принципова можливість отримання та синтезовано спеціальні захисні цементи на основі сполук барію та хрому, яки можуть застосовуватися до температурою 1400 ^{0}С:з міцністю (до 60 МПа),стійкістю до дії іонізуючих випромінювань (коефіцієнтом масового поглинання μ = 281,3 см2/г), швидкими термінами тужавіння (початок 0 - 20 хв., кінець – 3 година 05 хв.),

Результати наукової роботи опубліковано та представлено на двох міжнародних конференціях: XXIX Міжнароднанауково-практична конференція«ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ: НАУКА, ТЕХНІКА, ТЕХНОЛОГІЯ, ОСВІТА, ЗДОРОВ’Я. MicroCAD-2021» (Харків: НТУ «ХПІ»); Проблеми та перспективи забезпечення цивільного захисту: междунар. науч.-практ. конф. молодих вчених, 15-16квітня 2021р. (Харків: НУЦЗУ).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ядернагеофізика:підручник / С. А. Вижва, І. І. Онищук, О. П. Черняєв. – К. : Видавничо-поліграфічнийцентр "Київськийуніверситет", 2012. – 608 с.

2. A Review of the Effects of Radiation on Microstructure and Properties of Concretes Used in Nuclear Power Plants (Prepared by: Kaspar William)- https://www.nrc.gov/docs - (Дата та час звертання: 25.03.2021р. 16:43)
3. Військова дозиметрія: навч. посіб. / І. Ю. Чернявський, В. В. Марущенко, І. М. Мартинюк. – Х.: ФВП НТУ «ХПІ», 2011. – 75 с.
4. Попов К.Н. 'Материаловедение для каменщиков, монтажников конструкций' - Москва: Высшая школа, 1986
5. Вяжущие вещества и технологиия производства изделий на их основе: Учебное пособие: Учебное пособие/ М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая.- Минск 2003-115с.
6. Стаття : Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин
7. Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. Диаграмма состояния системы $BaO-Al_2O_3$ // ДАН СССР. – 1952. – Т. 82, № 1. – С. 69-70.
8. Purt I. Phasengleichtgewicht in Sustem $BaO-Al_2O_3$ // Roalex Rundshau. – 1960. - № 4. – P. 198-202.
9. Appendino P. Sistema ossido di barioallumina // Ceramurgia. – 1972. – Vol.2, № 1. – P.103-105.
10. Appendino P. Ricerche sul sistema silice – allumina – ossido di bario // Rev. Haut. Temper. Refract. – 1972. - Vol.9, № 3. – P. 297-299.
11. Appendino P. Recerche sulla zona piu basica del sistema ossido di barioallumina // Annali de chimia (Ital.). – 1971. – Т. 61, № 12. – P. 822-830.
12. Сулейменов А.Т. Вяжущие материалы из побочных отходов промышленности. – М.: Стройиздат, 1986. – 195с.
13. Дент-Глассер Л.С. Щелочноземельные алюминаты и их гидраты // Кристаллография. – 1971. – Т. 16 , № 6. – С. 1188-1194.
14. Gebner W., Rettel A., Winzcz M. Beitrage zun chemic der Tannerdzemente // Silikattechnik. – 1977. - № 8. – P. 232-234.

15. Матвеев Г.М., Агарков А.С. Термодинамический анализ твердофазовых реакций в системе $BaSO_4$-Al_2O_3 // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1968. - Т.4, № 6. – С. 957-959.
16. Будников П.П., Савельев В.Г. Синтез монобариевого алюмината и некоторые его свойства // Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева. – 1961. – Вып. 36. – С. 44-51.
17. Braniski A. Die Eigenschaften der silikatischen BariumZement in Abhangigkeit vom Aufbau ihrer Klinkerminerale // Zement-Kalk-Gips. – 1968.– Bd. 21, № 2. – P.91-98.
18. Аннапельский В.Ф., Книгавко И.П. Взаимодействие карбонатов щелочноземельных металлов с оксидами алюминия, железа и кремния // Сб. трудов НИОХИМ. - № 32. – Харьков. – 1974. – С. 30-33.
19. Куликова Н.В. Выделение тепла при твердении бариевых цементов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Серия 13, № 9. – С. 1381-1382.
20. Roth R.S., Levin E.M. Phase Equilibria in the Subsystem Barium Disilicate – Dibarium Trisilicate // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1959. – Vol. 62. - № 5. – P. 193– 200.
21. Боровкова Л.Б., Бородина Т.И., Мелехина Т.А., Пахомов Е.П. Исследование твердения алюминатов щелочноземельных элементов // Цемент. - 1992.- № 1.- С. 18-28.
22. Боровкова Л.Б., Бородина Т.И., Вальяно Г.Е., Мелехина Т.А., Пахомов Е.П. Исследование твердения алюминатов щелочноземельных элементов // Цемент. - 1992.- № 3.- С. 30-37.
23. Вылков В. Бояджиева Х., Дмитриев Я. Термодинамично изучаване на твърдофазните реакции в системата BaO – Al_2O_3 // Строительни материали и силикатна промишленность. – 1972. – Т. 13, № 4. – С. 3-5.
24. Вылков В., Бояджиева Х. Исследоване кинетиката на получаването бариевите алуминат // Строителни материали и силикатна промышленность. – 1973.- Т.14, № 7. – С. 3-4.

25. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с.
26. Романовский А.Г. Жаростойкие бетоны на основе алюмохромитшпинельных цементов // Збірник наукових праць ВАТ „УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”.–2003.– № 103. – С. 76 – 80.
27. Журавлев В.Ф. Химия вяжущих веществ. – Л.-М.: Госхимиздат, 1951. – 207с.
28. Гордеев С.Я., Сердюков В.И. Диаграмма состояния системы BaO-Cr_2O_3 // Неорганические материалы. – 1967. – Т. 3, № 9. – С. 1653 – 1656.
29. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с.
30. Українськарадянськаенциклопедія : у 12 т. / гол. ред. М. П. Бажан ; редкол.: О. К. Антонов та ін. — 2-ге вид. — К. : Головна редакція УРЕ, 1974–1985.
31. БиковА.Д. ОпалівулканіческоестеклоБеганьскогорудногополя // Мінерал. збірник. 1982. № 36. Вип. 1. С. 59-64.
32. Барий // ЭнциклопедическийсловарьБрокгаузаиЕфрона :в 86 т. (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.
33. Алюміній та сплави на йогооснові :Навч. посіб. / В.З.Куцова, Н.Е.Погребна, Т.С.Хохлова та ін. ;Учбово-наук. комплекс «Нац. металург. акад. України – Держ. ін-т підготов. та перепідготов. кадрівпром-сті». — Д. : Пороги, 2004. — 135 с. :іл., табл. — Бібліогр.: с. 134-135
34. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1 (А—Е). — М.: Советская энциклопедия. 1961.
35. CRC Handbook of Chemistry and Physics / D. R. Lide. — 86th. — Boca Raton (FL) : CRC Press, 2005. — 2656 p
36. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия: Химия металлов / В. И. Спицын. — М. : «Мир», 1972. — Т. 2. — 871 с.

37. Химическая энциклопедия / И. Л. Кнунянц. — М. : Сов. энциклопедия, 1988. — Т. 1. — 623 с

38. Шабанова Г.М. В’яжучі матеріали. Практикум / Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, О.В. Христич. – Харків: НТУ «ХПІ», 2014. – 220 с.

39. 14. Epstein L.F., Howland W.H. Binary Mixture of UO_2 on Other Oxiden // J. Amer. Ceram. Soc. – 1953. – V. 36. - № 10. – pp. 334 – 335.

40. 15 Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье. – М.: Физматиздат, 1961. – 604 с.

41. Иванов В.Н. Словарь-справочник по литейному производству. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.: ил. ISBN 5-217-00241-1

42. Санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації : ДСН 3.3.6.039-99.. - К. 1999.

43. Отопление, вентиляция и кондиционирование. : СНиП 2.04.05-91* У. – М: Стройиздат., 1992.

44. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания [Текст]: справочник / Й. Алленштейн, П. Барта, Х. Бартель [и др.]; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау; пер. с нем. И.Г. Очаговой. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – 392 с.

45. Внести зміни до Закону України "Про охорону праці" (2694-12) (Відомості Верховної Ради України, 1992 р., N 49, ст. 668; 1996 р., N 31, ст. 145; 1999 р., N 34, ст. 274)

46. Будник М.М. Адаптація промислових підприємств до ринкових умов господарюванням URL : http://librar.org.ua/sections_load.php?s=business_economic_science&id=272.

47. Ландіна Т.В Організаційно-економічні механізми адаптації підприємства до умов ринку URL: http://ird.gov.ua/publication/lmon.pdf3.

48. Акофф Р.Л. Планирование в больших экономических системахURL: http://lib.mexmat.ru/books/792564.
49. Крисько Ж. Л. Адаптація підприємства до зовнішнього середовища через механізм реструктуризації. Галицький економічний вісник, 2009. No 2. С. 38-42
50. Аннапельский В.Ф.Взаимодействие карбонатов щелочноземельных металлов с оксидами алюминия, железа и кремния / Аннапельский В.Ф., Книгавко И.П. // Сб. трудов НИОХИМ. - № 32. – Харьков. – 1974. – С. 30-33.
51. Природне та штучне освітлення. : ДБН В.2.5-28-2006. – К: М.нбуд, 2006.
52. Романовский А.Г. Жаростойкие бетоны на основе алюмохромитшпинельных цементов // Збірник наукових праць ВАТ „УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного”.–2003.– № 103. – С. 76 – 80.
53. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Бутт Ю.М., Тимашев В.В.. – М.: Высшая школа, 1973. – 503 с.
54. Пожарная безопасность. Общие требования. : ДСТУ-Н Б А 3.2-1:2007. – Введен 05.04.2007
55. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. : ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. – Введен 01.01.89.
56. Санітарні норми мікроклімату виробничого приміщення. : ДСН 3.3.6.042-99. – К. 2000.
57. Правила устройства электроустановок. – М.: Энергоатомиздат. : ПУЭ-87., 1987. – 648 с.
58. Санітарні норми проектування промислових підприємств. : ДНАОП 0.03 – 3.01 – 71. – Діє з 01.01.72.
59. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку ті інфразвуку.: ДСН 3.3.6.037-99. - К. 1999.

60. Правила пожежної безпеки в Україні. : ДСТУ 7302:2013– Діє з 01.01.2014.
61. Отопление, вентиляция и кондиционирование. : ДБН В.2.5-28:2018– М: Стройиздат., 1992.
62. Справочник по технике безопасности. /Сост. П.А. Долин./ – М.: Энергоатомиздат., 1984. – 824 с
63. Визначення категорій приміщень, будинків, установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою: ДСТУ Б В.1.1-36:2016. – Діє з 01.01.2007.
64. Санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації : ДСН 3.3.6.039-99.. - К. 1999.
65. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие технические требования. : ГОСТ 12.1.018-93. ССБТ. – Введен 01.01.94.
66. Журавлев В.Ф. Химия вяжущих веществ. – Л.-М.: Госхимиздат, 1951. – 207с.
67. ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования. Классификация. : ГОСТ 12.4.011-89. – Введ. 01.01.90.
68. Державні будівельні норми України. :ДБН В.2.2-23:2009 – Діє з 01.05.2009.
69. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Бутт Ю.М., Тимашев В.В.. – М.: Высшая школа, 1973. – 503 с.
70. Гордеев С.Я.Диаграмма состояния системы BaO-Cr_2O_3 / Гордеев С.Я., Сердюков В.И. // Неорганические материалы. – 1967. – Т. 3, № 9. – С. 1653 – 1656.
71. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие технические требования. : ГОСТ 12.1.018-93. ССБТ. – Введен 01.01.94.
72. Roth R.S., Levin E.M. Phase Equilibria in the Subsystem Barium Disilicate – Dibarium Trisilicate // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1959. – Vol. 62. - № 5. – P. 193– 200.

73.МОЗ України наказ N 54 від 02.02.2005 Про затвердження державних санітарних правил "Основні санітарні правила забезпечення радіаційної безпеки України"

ДОДАТКИ