

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

(повне найменування вищого навчального закладу)

ФАКУЛЬТЕТ ОПЕРАТИВНО-РЯТУВАЛЬНИХ СИЛ

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Пояснювальна записка

до дипломної роботи

освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр»

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: Розробка складів радіаційностійкого жаростійкого бетону.

Виконав: слухач,

групи ЗМХТ-18-213

напряму підготовки (спеціальності)

051301 «Хімічна технологія»

(шифр і назва напряму підготовки, спеціальності)

Рачок О.О.

(прізвище та ініціали)

Керівник Христич О.В.

(прізвище та ініціали)

Рецензент Шумигора С.А.

(прізвище та ініціали)

Харків - 2020 року

РЕФЕРАТ

Звіт про КР : ___ с., ___ рис., ___ табл., ___ джерел, ___ додатки.

Ключові слова: барійвмісний бетон, жаростійкість, коефіцієнт масового поглинання гама-випромінювання, міцність, захисні екрани.

Об'єкт дослідження – спеціальний барійвмісний бетон з комплексом високих експлуатаційних характеристик.

Мета роботи – розроблення складу радіаційностійкого бетону з високими захисними показниками та визначення їх фізико-механічних властивостей.

Стислий зміст роботи та висновки: в ході роботи проведено термодинамічний, рентгенофазовий, електронно-мікроскопічний. Фізико-механічні та технічні властивості визначались згідно діючих ДСТУ. Обробка експериментальних даних виконувалась із застосуванням методів математичної статистики. Оптимізовані області складів і розроблено спеціальний барійвмісний бетон, який відносяться до в'язучих матеріалів з низьким водоцементним співвідношенням, є швидкотужавним, (швидкотверднучим, високоміцним жаростійким матеріалом з високим коефіцієнтом масового поглинання гамма-променів. Одержано склади радіаційностійкого бетону на основі розробленого цементу з високими фізико-, механічними і захисними показниками.

Розроблені спеціальні бетони можуть бути рекомендовані при виробництві вогнетривких матеріалів для застосування їх у високотемпературних агрегатах різних галузей призначення.

						Лист
						1
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

ЗМІСТ

ВСТУП

РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

- 1.1 Загальні відомості про бетон для захисту від радіації.
- 1.2 Вогнетривкі цементи та бетони на їх основі.
- 1.3 Модифікуючі добавки для радіаційностійкого бетону.
- 1.4. Технічні вимоги, що висуваються до матеріалів для атомної енергетики.
- 1.5. Висновки до розділу

РОЗДЕЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

- 2.1 Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів
- 2.2 Методи дослідження.
- 2.3 Висновки до розділу

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

- 3.1 Термодинамічний аналіз взаємних реакцій в системі.
- 3.2 Розробка складу радіаційностійкого бетону на основі барійвмісного цементу.
- 3.3 Розрахунок коефіцієнта масового поглинання для складів цементів.
- 3.4 Оцінка робочих температур розроблених цементів та бетонів.
- 3.5 Отримання радіаційностійких бетонів та дослідження фізико-механічних властивостей.

Розр.	Рачок О.О.			Розробка складів радіаційностійкого жаростійкого бетону.	Лит.		Листов
Перев.	Хричтич О.В.						77
Н. Контр	Скородумова О.Б.						
Затв.	Тарахно О.В.						

3.6 Оптимізація складу бетону.

3.7 Висновки до розділу

РОЗДІЛ 4. ЕКОНОМІКО-ОРГАНІЗАЦІЙНІ РОЗРАХУНКИ

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1 Загальна характеристика умов здійснення дослідження.

5.2 Промислова санітарія.

5.3 Заходи безпеки.

5.4 Режим особистої безпеки.

ВИСНОВКИ

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

									Лист
									3
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата					

ВСТУП

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

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

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

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

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		4

радіаційного опромінення та підвищених температур та бетону на його основі.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпись	Дата		5

РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальні відомості про бетон для захисту від радіації.

В даний час, у зв'язку зі значним погіршенням радіаційної обстановки, необхідністю надійної консервації радіоактивних відходів і відпрацьованих атомних енергоблоків, створення високоефективних і недорогих радіаційно-захисних матеріалів є важливою науковою задачею, що має велике практичне значення.

На сьогоднішній день отримання бетонів спеціального призначення високоміцних, здатних ефективно послаблювати жорстке іонізуюче випромінювання, протистояти впливу підвищених температур є актуальним рішенням проблеми сучасної ядерної та вогнетривкої промисловості. Матеріали, які представляють практичний інтерес, до складу яких входять сполуки барію, алюмінію та хрому [1].

Для захисту від випромінювання рентгенівської апаратури застосовують свинець у вигляді листів різної товщини, а також рентгено-захистний цементний бетон, який відрізняється від звичайного тим, що заповнювачем в ньому є сірчаноокислий барій (барит), що володіє високою рентгено-непрониклістю. У стаціонарних ядерних реакторах передбачені два види захисту. Внутрішню частину, близько розташовану до реактора і сприймає високі потоки ядерних випромінювань виготовляють зі свинцю, графіту, сталі та інших спеціальних матеріалів. Зовнішня частина огорожі служить для біологічного захисту і споруджується зазвичай з бетону і залізобетону. Бетон повинен мати підвищену середню щільність і високий вміст хімічно зв'язаної води в цементному камені для захисту від гамма і нейтронного випромінювання. Крім того, він повинен володіти високою відносною щільністю, щоб захисне огороження було однорідним. Необхідною якістю є вогнетривкість захисних бетонів у зв'язку з тим, що при поглинанні випромінювання виділяється багато тепла, що підвищує температуру в захисному бетоні до 973 К

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпись	Дата		6

НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08

Хіміко - мінералогічний склад цементу для захисного бетону повинен бути таким, щоб при твердінні формувалися гідратні новоутворення з можливо великим вмістом хімічно зв'язаної води. Є досвід застосування для цієї мети магнезіального в'язучого, званого цементом Сореля, яке отримують шляхом розчинення порошку каустичної магнезиту розчином хлористого або сірчаноокислого магнію. Це в'язуче твердне тільки на повітрі, склад гідратних новоутворень в затверділому магнезіальному в'язучому ще точно не встановлений.

Вважали, що при твердінні цього цементу утворюється гідроксид магнію, $Mg(OH)_2$, що виділяється із зазначених сольових розчинів. В даний час доведено, що в залежності від концентрації $MgCl_2$ можуть утворитися $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ і комплексна сіль зразкового складу $3MgO-MgCl_2-11H_2O$. При використанні в якості затворюючого розчину сірчаноокислого магнію виходить також багатоводна комплексна сіль приблизного складу $4MgSO_4-3Mg(OH)_2-15H_2O$. Перевага цього в'язучого в підвищеному вмісті хімічно пов'язаної води в цементному камені.

Серед відомих гідратних цементних сполук цікавий гідро – сульфо – алюмінат кальцію, склад якого, як відомо, характеризується особливо високим вмістом хімічно зв'язаної води, що досягає 45%. Він є компонентом розширюються і сульфатно-шлакових цементів, що надає їм відповідні захисні властивості. Доцільно застосування цементів на основі глиноземистого цементу, так як при гідратації найважливішого мінералу, утворюється багатоводне з'єднання C_2AH_8 .

Наявність барію в складі портландцементу покращує його захисні властивості, надаючи цементному каменю одночасно підвищену вогнестійкість. Моноалюмінат барію володіє високими вогнетривкими властивостями і є в той же час повітряним в'язким речовиною. Додавання сульфату кальцію надає йому гідравлічності, що зумовлює зростання міцності цементу при водному твердінні.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						7
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Для біологічного захисту застосовують боросодержащие цементы і бетони. Можливість введення до складу цементу сполук бору досить обмежена, так як вони негативно впливають на процеси твердіння, істотно знижують міцність розчинів і бетонів. Тому водонерозчинні сполуки бору, зокрема природну борвмістну породу — датолитову руду, потрібно вводити в бетон в якості заповнювача. Бор можна вводити і до складу глини, що обпалюється на шамот для отримання захисних жаростійких розчинів і бетонів. За кордоном в якості борвмістних заповнювачів застосовують руди, що містять коліманіт або борокальцит. Колеманит виявився вигідніше, так як порівняно дешевий і містить підвищену кількість кристалізаційної води. Негативно впливають на терміни схоплення і твердіння цементу часто зустрічаються в борвмістних рудах розчинні натрієві з'єднання. Якщо в руді, використаної в якості заповнювача в бетоні, міститься 5% оксиду натрію, то цемент в ньому практично не схоплюється.

Добавка близько 1% хлористого кальцію відновлює гідравлічні властивості цементу, тверднучого в бетоні з борвмістним заповнювачем. Для отримання важкого бетону захисного з високою середньою щільністю при будь-якому із зазначених видів цементу слід застосовувати заповнювачі з високою щільністю, наприклад залізні руди — лимонітові, магнетитові, металевий чавунний або сталевий скрап, баритовий руду і їх суміш. Дослідження показали, що при цих заповнювачах і звичайному портландцементі можна отримати бетон з середньою щільністю, досягає навіть 4-5 т/м³. Ці бетони називають важкими, а також гідратними, коли заповнювачем служить лимоніт, що складається з гідроксиду заліза, що сприяє збільшенню вмісту в бетоні хімічно пов'язаної води.

Бетон для захисту від радіації. У зв'язку з розвитком ядерної енергетики і збільшенням використання ядерної енергії в наукових дослідженнях, промисловості, сільському господарстві та охороні здоров'я, необхідно захищати персонал і навколишнє середовище від небезпечних радіоактивних ефектів.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						8
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Природні радіоактивні речовини і штучно отримані радіоізотопи впливають на живу тканину через розпад α -, β -, променів і нейтронів. α -промені (потоки гелій ядер) і β -промені (потоки електронів) володіють порівняно невеликими проникаючими здібностями. Це набагато небезпечніше мати промені, які являють собою потік фотонів і нейтронного випромінювання. γ -промені мають швидкість світла і мають велике проникаюче здатність. Закон послаблення γ -випромінювання, що проходить через речовину, полягає в наступному: коли товщина речовини поступово збільшується тим же значенням, інтенсивність випромінювання зменшується в тому ж певному відношенні [2].

Так званий шар напівпослаблення зменшує інтенсивність радіації в 2 рази. Два з цих шарів послаблять радіацію 4 рази, і кожен наступний шар буде ще більше послаблювати випромінювання навпіл. Виходячи з цього, з урахуванням деяких інших чинників, розраховується товщина захисного паркану, необхідне для ослаблення випромінювання до допустимих норм інтенсивності.

Товщина шару половини загасання γ -випромінювання залежить від щільності абсорбуючої речовини: чим важче матеріал, тим менше товщина бар'єру.

Не заряджені частинки нейтрона також мають велику проникаючу здатність. Не взаємодіє з зарядженими частинками атомів на відстані (як α -і β -частинок), вони сповільнюються тільки в зіткненні. Найбільший ефект поглинання енергії нейтронів відбувається при їх зіткненні з частинками, наближеними до них масою, наприклад, з ядрами водню-протонами.

У цьому випадку, нейтронна енергія розподіляється рівномірно між двома відкритими частинками, тобто нейтрони в кожному зіткненні суттєво сповільнюються. При зіткненні з важкими ядрами нейтрони відбиваються при досить невеликій втраті швидкості. Тому на відміну від γ – випромінювання найбільше уповільнення нейтронів відбувається в речовинах,

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						9
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

що містять легкі елементи, особливо водень. Зокрема, вода може служити як уповільнювач.

Основний матеріал для одночасного захисту від γ – та нейтронного випромінення є особливо важкі і гідратні бетони [3].

Багато властивостей бетону залежать від його щільності, на величину якої впливають щільність цементного каменю, вид заповнювача і структура бетонів.

По щільності бетони ділять на:

- особливо легкі - менше 500 кг/м^3 ;
- легкі - $500 \dots 1800 \text{ кг/м}^3$;
- важкі - $1800 \dots 2500 \text{ кг/м}^3$;
- особливо важкі з щільністю більше 2500 кг/м^3 .

Особливо важкі бетони готують на важких заповнювачах - сталєбетоні або стружках (сталебетон), залізній руді (лимонітовий і магнетитові бетони) або бариті (баритовий бетон).

В якості заповнювачів використовують барит, залізна руда, металобрухт.

Барит-сірчаноокислий барій (BaSO_4) є дуже поширеним мінералом білого кольору в природі. Його щільність-близько 4500 кг/м^3 , межа міцності на стиск -близько 50 МПа . Щільність бетону збаритовим заповнювачем досягає 3800 кг/м^3 .

Магнетит, або магнітний залізняк –слабо окислена залізна руда (Fe_3O_4) з щільністю близько $4500\dots 5000 \text{ кг/м}^3$ і межа міцності при стисненні до 200 МПа . Щільність бетону на піску і гравію з магнетиту становить близько 4000 кг/м^3 .

Гематитові руди містять червоний чавун (Fe_2O_3). Щільність гематиту-до 4300 кг/м^3 і бетон на його основі-до 3500 кг/м^3 .

Лимоніт, абобурийзалізняк, міститьгідроксидзаліза ($2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), тобто може бути засобом захисту як від γ -променів так і нейтронів.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№	Подпись	Дата		10Н

Щільність лимоніту-близько 3500 кг/м^3 , лімонітового бетону- $2600 \dots 2800 \text{ кг/м}^3$, тобто, лимонітовий бетон тільки трохи важче, ніж звичайний, але зв'язаної води в ньому може бути в два рази більше.

Для отримання особливо важкого бетону з щільністю 5000 кг/м^3 застосовують чавун (щільність близько 7500 кг/м^3) у дробленому вигляді, крихти і брухту (великого брухту), а також сталь (щільність якої близько 7800 кг/м^3) у вигляді обривків, відходів від штампування, дробленої стружки.

Необхідно враховувати вплив нейтронного випромінювання на властивості заповнювачів. По-перше, коли нейтрони поглинаються ядрами атомів, можна мати вторинне випромінювання. Це особливо характерно для заліза. Тому залізний металобрухт і руди не завжди можуть бути використані. У зв'язку з цим переважніше використання бариту, що не виділяє вторинного випромінювання. По-друге, нейтрони в зіткненні з ядрами атомів можуть порушити їх рівноважну позицію в кристалічній ґратці. Може змінитися об'єм і властивості заповнювачів. Наприклад, при опроміненні кварцу нейтронами спостерігається його аморфізація, супроводжується значним анізотропним розширенням, що може призвести до руйнування бетону. Це явище слід враховувати не тільки при проектуванні захисних бетонних композицій, але і в звичайних конструкційних, жаростійких і теплоізоляційних бетонах, що використовуються при будівництві ядерних установок.

Розмір наповнювачів для захисного бетону визначається масивністю бетонною структурою і приймається як можна більше. При цьому обирається зерновий склад наповнювачів з таким розрахунком, щоб максимально насичувати бетон з важким наповнювачем. Чим важче бетон, тим менше товщина паркану може бути. При цьому переважні розривні зерна композицій заповнювачів, що дозволяють отримати бетон найбільшої щільності.

Бетонні суміші на особливо важких наповнювачів високо схильні до сегрегації, розшарування. Тому щільність і в'язкість частини розчиненого

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		11

бетону має величезне значення. При неоднорідності складу наповнювача іноді застосовують окреме бетонування за методом вихідного розчину.

1.2 Вогнетривкі цементи та бетони на їх основі.

Вогнетривкий бетон використовують при зведенні промислових агрегатів та будівельних конструкцій, що експлуатуються при дії температур від 300 до 1800°C.

За призначенням жаростійкі бетони поділяють на конструкційні та теплоізоляційні, а за типом структури розрізняють щільні (важкі) та ніздрюваті (легкі).

Як в'язучі речовини для виготовлення жаростійких бетонів найчастіше застосовують портландцемент, шлакопортландцемент, глиноземистий та високоглиноземистий цемент, рідке скло, лужні, фосфатні та алюмофосфатні в'язучі.

Для отримання тонкомелених добавок та заповнювачів придатні золошлакові суміші, керамзит, аглопорит, перліт, вермикуліт, шамот, кордієрит, магнезит, карборунд, мулітокорунд тощо.

Головними характеристиками жаростійкого бетону є міцність при стиску, максимально допустима температура використання, термостійкість, морозостійкість, водонепроникність, середня густина, усадка.

Для бетонів ненесучих конструкцій (ГОСТ 20910) клас бетону ІЗ, ІБ, ІВ7, ІВ8, ІВ9, ІВ10, ІВ11, ІВ12, ІВ13, ІВ14, ІВ15, ІВ16, ІВ17, ІВ18 встановлюється за максимально допустимою температурою застосування (від 300 до 1800°C), яка визначається за значеннями залишкової міцності після випалювання та температурою деформації під навантаженням.

Бетони, призначені для використання в умовах змінних температурних режимів, повинні відрізнятися термостійкістю, яка визначається згідно з існуючими нормативними документами кількістю циклів водних або повітряних тепловмінів. Термостійкі бетони поділяють на марки:

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		12

- T₁₅, T₁₀, T₁₅, T₂₀, T₃₀, T₄₀ (водні теплозміни);
- T₂₁₀, T₂₁₅, T₂₂₀, T₂₂₅ (повітряні теплозміни).

Для легкого жаростійкого бетону поділ на марки встановлено за середньою густиною у сухому стані – D300...D1800 (зміна марки через 100 кг/м³).

За видом заповнювачів жаростійкі бетони поділяють на кремнеземисті, алюмосилікатні і магнезіальні. В кремнеземистих бетонах заповнювачами й тон-комеленими добавками є кварцит і динас. В алюмосилікатних бетонах застосовують шамотні, муліто–кремнеземисті і мулітові заповнювачі, які забезпечують температуру експлуатації таких бетонів до 1600°C.

До магнезіальних бетонів відносять бетони, які включають як заповнювачі периклаз, магнезіально–шпинелевидні заповнювачі, а також магнезіально–силікатні (периклазофорстеритові, форстерито–хромітові, форстеритові та ін.).

Вибір в'язучої речовини для жаростійкого бетону залежить від умов його експлуатації. Так, порландцемент та шлакопортландцемент не можна використовувати для конструкцій, що експлуатуються у кислотному середовищі, наприклад, у димових трубах, де має місце дія сірчаного ангідриду. В цьому випадку краще застосовувати бетон на рідкому склі, але останній не бажано експлуатувати в умовах дії води або водяної пари.

На основі рідкого скла з добавками техногенної сировини, що містить силікати або алюмінати кальцію, розроблені лужні жаростійкі бетони з температурою застосування до 1600°C і стійкістю до дії різних середовищ. Ці бетони відрізняються також високою термостійкістю, водостійкістю, швидким набором міцності, стабільністю міцнісних характеристик і добрими експлуатаційними властивостями. Розроблені склади жаростійких бетонів знайшли використання як футерувальні матеріали для теплових агрегатів із різними умовами і режимами роботи, в тому числі в агрегатах зі змінними температурними режимами, наприклад, у грубих пиловловлювачах мідеплавильного виробництва з трикратною зміною температури за добу від

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		13

200 до 800°C, з досить високим терміном придатності матеріалу (експлуатація без ремонту протягом 15 років), для футерування вагонеток тунельних печей, причому термостійкість бетону у 2 рази перевищує термостійкість вогнетривкої шамотної цегли.

Легкий жаростійкий бетон із середньою густиною до 2100 кг/м³ отримують на основі пористих заповнювачів, вид яких обумовлює максимально допустиму температуру використання (700...1000)°C та забезпечує зниження теплопровідності у 1,5...2 рази порівняно з важким бетоном.

Збірні елементи з жаростійкого бетону та монолітні конструкції з нього широко застосовують у різноманітних галузях народного господарства: енергетичній, хімічній, нафтопереробній промисловості, чорній та кольоровій металургії, у промисловості будівельних матеріалів. Жаростійкі бетони успішно використовують замість напівкислих та шамотних виробів, що працюють в інтервалі температур 800...1400°C, та замість високовогнетривких виробів при температурах 1400...1700°C.

Шпінельвмісні цементи. Мінералогічний склад шпінельвмісних цементів характеризується наявністю шпінелі і алюмінатів лужноземельних елементів. Залежно від складу шпінелі цементи розділяються на два види: цемент на основі алюмомагнезійальної шпінелі $MgO \cdot Al_2O_3$ і цемент, що містить хромомагнезійальну шпінель $MgO \cdot Cr_2O_3$ [4].

Шпінельвмісні цементи відносяться до високовогнетривких, швидкотверднучих високоміцних в'язучих. Цементи, що включають алюмінати барію, є повітряними в'язучими; цементи, отримані на основі алюмінатів кальцію і стронцію, відносяться до гідравлічних в'язучих.

Цемент на основі алюмомагнезійальної шпінелі складається з алюмомагнезійальної шпінелі (60 – 80%) і алюмінатів кальцію ($CaO \cdot Al_2O_3$ та $CaO \cdot 2Al_2O_3$) або алюмінату барію ($BaO \cdot Al_2O_3$) (20 – 40%). Алюмомагнезійальна шпінель $MgO \cdot Al_2O_3$, відома під назвою «благородна шпінель», досліджувалась як при вивченні системи $MgO - Al_2O_3$, так і при

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						14
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

отриманні шпінельвмісних вогнетривких матеріалів.

У системі $MgO - Al_2O_3$ єдиною стабільною сполукою є $MgO \cdot Al_2O_3$, яке з Al_2O_3 утворює тверді розчини до складу $MgO \cdot 5Al_2O_3$. Алюмомагнезіальна шпінель кристалізується в кубічній системі $N_{cp} = 1,719$ та має октаедричні порожнини, що обумовлює низьку теплопровідність шпінелі серед відомих вогнетривких оксидів [1, 4].

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

У процесі випалу сировинної суміші, що складається із зазначених компонентів, спочатку відбуваються дисоціація карбонатів і модифікаційні перетворення глинозему, потім утворюються мінерали цементного клінкера. Процес утворення шпінелі і алюмінатів відбувається без присутності рідкої фази за рахунок твердофазових реакцій. Тому швидкість утворення цих мінералів лімітується в основному швидкістю дифузії. З технологічних факторів досить істотний вплив на процес утворення мінералів цементного клінкера впливає титина вихідних компонентів, особливо оксиду Al_2O_3 . Так, розмір зерен Al_2O_3 від 60 до 200 мкм не забезпечує повного синтезу шпінелі навіть при температурі $1600\text{ }^{\circ}C$. Додатки, що вводяться в сировинну суміш, поведуться по-різному [5]. Додатки, що містять одно- і двовалентні катіони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , а також катіони зі змінною валентністю Ni^{2+} , Ni^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , сповільнюють швидкість утворення шпінелі. Додатки, що містять чотиривалентні катіони Ti^{4+} , Zr^{4+} , незначно впливають на швидкість утворення шпінелі. Додатки, що містять три- і п'ятивалентні катіони V^{3+} , V^{5+} , Cr^{3+} , істотно прискорюють процес утворення шпінелі.

Ефективними мінералізаторами, що знижують температуру синтезу $MgO \cdot Al_2O_3$, є $MgCl_2$, B_2O_3 , CaF_2 . При введенні в сировинну суміш хлориду магнію утворення шпінелі починається при температурі $550\text{ }^{\circ}C$.

У процесі випалу Al_2O_3 частково розчиняється в шпінелі з утворенням твердих розчинів, що сприяють підвищенню гідралічної активності

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

цементу, але при цьому трохи порушується стехіометрія сполук, що утворюються. Гранична розчинність Al_2O_3 в MgO 10,2 мас. % при температурі $1880\text{ }^{\circ}C$ [6].

Практично синтез $CaO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_3$ у складі цементного клінкера закінчується при температурі $1400 - 1500\text{ }^{\circ}C$, що підтверджується відсутністю вільних оксидів CaO , MgO , Al_2O_3 .

Утворення $BaO \cdot Al_2O_3$ і $MgO \cdot Al_2O_3$ у складі цементного клінкера закінчується при дещо підвищеній температурі $1500 - 1600\text{ }^{\circ}C$, що також підтверджується відсутністю вільних оксидів.

Слід зазначити, що в складі цементного клінкера на основі алюмомагнезійної шпінелі утворюються обмежені тверді розчини, що сприяють гідралічній активності цементу. Спікання цементного клінкера, що містить $MgO \cdot Al_2O_3$ і $BaO \cdot Al_2O_3$ починається при температурі $1000\text{ }^{\circ}C$, інтенсивно протікає в інтервалі температур $1300 - 1400\text{ }^{\circ}C$ і закінчується при $1600\text{ }^{\circ}C$ [7].

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

Оптимальною температурою випалу шпінельвмісного клінкера, що містить $BaO \cdot Al_2O_3$ і $MgO \cdot Al_2O_3$ є температура $1500 - 1600\text{ }^{\circ}C$; для цементного клінкера, що містить $CaO \cdot Al_2O_3$ і $MgO \cdot Al_2O_3$, дещо нижче – $1400 - 1500\text{ }^{\circ}C$. Отриманий із клінкера, випаленого при цих температурах, цемент має найбільшу механічну міцність.

Оптимальними сполуками відносно в'язучих властивостей є сполуки, що перебувають в області, обмеженій сполуками $CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$ і $MgO \cdot Al_2O_3$ системи $CaO - MgO - Al_2O_3$ (міцність на стиск зразків, виготовлених з тіста нормальної крутості складає $80 - 100\text{ МПа}$).

Характерною рисою цементу на основі алюмомагнезійної шпінелі є знижене значення водоцементного відношення, що дозволяє одержати щільний бетон з низькою пористістю. Вогнетривкість цементу досягає $1900\text{ }^{\circ}C$. Шпінельвмісний цемент на основі алюмінату барію $BaO \cdot Al_2O_3$,

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16

характеризується більш високими значеннями межі міцності на стиск (136 МПа). Цемент, що містить $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ є швидкотверднучим в'язучим і характеризується зниженим водоцементним співвідношенням.

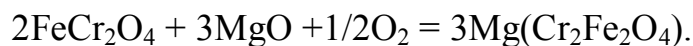
Основу хромомагнезійної цементу становлять хромомагнезійна шпінель $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ і алюмінати кальцію алюмінати барію. Хромомагнезійна шпінель $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ широко досліджувалась при отриманні хромомагнезійових вогнетривів. В системі $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ стійкою сполукою до температури 1750°C є $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

У природі $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ існує у вигляді твердих розчинів з $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ і $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Хромомагнезійна шпінель має кубічну решітку та описується загальною формулою $\text{R}_8^{2+} \text{R}_{16}^{3+} \text{O}_{32}$.

При одержанні цементу на основі хромомагнезійної шпінелі як сировинні матеріали використовуються доломіт, магнезит, хроміт або оксид хрому (III), технічний глинозем, карбонати або сульфати кальцію або барію.

Так само, як і при одержанні цементу на основі алюмомагнезійної шпінелі, в процесі нагрівання сировинних сумішей, що складаються з вищевказаних компонентів, відбуваються процеси термічних перетворень окремих компонентів з наступним утворенням у твердофазовому стані алюмінатів кальцію або барію й хромомагнезійної шпінелі [7, 8]..

Оксид магнію, що утворився при розкладанні доломіту або магнезиту реагує із хромітом:

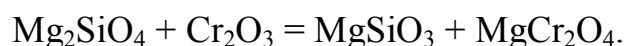


Швидкість зв'язування оксиду магнію хромітом залежить від величини зерен цих речовин. Для повноти синтезу найкраще застосовувати сировинні компоненти, здрібнені до розміру зерен менше 40 мкм.

Утворення хромомагнезійної шпінелі починається при температурі 600°C і закінчується при 1500°C .

У випадку застосування при виробництві шпінельвмісного цементу як сировинного компоненту форстериту утворення хромомагнезійної шпінелі відбувається при температурі 1200°C :

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		17



Цей процес після 2 годин витримки при зазначеній температурі практично зупиняється через великий дифузійний опір продуктів синтезу. Слід зазначити, що застосування форстериту істотно знижує вогнетривкість цементу.

Синтез $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ в цементному клінкері практично закінчується при температурі $1450\text{ }^\circ\text{C}$, що характеризується відсутністю вільних оксидів магнію, кальцію, хрому, алюмінію.

Швидкість утворення $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ вище, ніж швидкість утворення $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, особливо при температурі нижче $1100\text{ }^\circ\text{C}$, що пояснюється більшою рухливістю іонів хрому, ніж алюмінію.

У процесі синтезу хромомagneзіальної шпінелі в інтервалі температур $1000 - 2170\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються тверді розчини з обмеженою концентрацією іонів хрому, алюмінію в MgO і $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$.

Розчинність Cr_2O_3 в MgO залежить від температури випалу. При температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$ розчинність Cr_2O_3 в MgO практично дорівнює нулю, при температурі $1200\text{ }^\circ\text{C}$ – 2,5 мас. %, 1400 – 5 мас. %, $1600\text{ }^\circ\text{C}$ – 11 мас. %, $2170\text{ }^\circ\text{C}$ – 32 мас. % [9].

Процес спікання цементних сировинних сумішей відбувається при температурі $1200 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$.

Оптимальною температурою випалу цементного клінкера, що включає $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, є температура $1450\text{ }^\circ\text{C}$; для клінкеру, що містить $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ – $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Отриманий при цих температурах клінкер забезпечує високі міцнісні показники цементу. Характерною особливістю цементу є знижена водопотреба (13 – 18%) і висока механічна міцність у початковій строки тверднення, що дозволяє віднести цей вид цементу до швидкотверднучих в'язучих (40 – 70 МПа).

При вивченні в'язучих властивостей системи $\text{CaO} (\text{BaO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 -$

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						18
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

MgO – Cr₂O₃ виявлено ряд складів з високими фізико-механічними показниками. З них особливе значення склади, що містять від 20 до 40% алюмінатів лужноземельних елементів (CaO·Al₂O₃, CaO·2Al₂O₃, BaO·Al₂O₃)

1.3 Модифікуючі добавки для радіаційностійкого бетону

Найбільшу небезпеку для живих організмів представляють гама-промені і нейтронне випромінювання. Для захисту споруд від гама-випромінювання найбільш істотно впливає товщина і маса огороження. Збільшити захисні властивості бетону можна істотно збільшивши його густину. Ефективний захист від нейтронного випромінювання досягається якщо матеріал містить велику кількість водню (у випадку бетону – хімічно зв'язаної води).

Бетон є ефективним матеріалом для біологічного захисту від ядерних випромінювань, оскільки в ньому поєднуються висока густина і вміст певної кількості водню в хімічно зв'язаній воді. Для зменшення товщини захисних екранів атомних електростанцій та підприємств з виробництва ізоотопів поряд зі звичайним важким використовують особливо важкі бетони з середньою густиною від 2500 до 7000 кг/м³ і гідратні бетони з високим вмістом хімічно зв'язаної води.

В якості заповнювачів особливо важких бетонів використовують важкі природні або штучні заповнювачі: магнезитові, гематитові чи лимонітові залізні руди, барит, механічний скрап, свинцевий дріб і ін. Для одержання гідратних бетонів ефективними є матеріали, що мають високу густину і значний вміст хімічно зв'язаної води: лимоніт, серпентиніт і ін.

В якості в'язучих радіаційностійких бетонів застосовують портланд-, шлакопортландцементи, а також глиноземисті і розширні цементы, що зв'язують при гідратації більшу кількість води, ніж портландцемент.

Для покращення захисних властивостей у гідратні бетони вводять добавки, що підвищують вміст водню – карбід, бор, хлористий літій, сульфат кадмію й ін.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		19

Вихідними показниками при підборі складів радіаційностійких бетонів є густина бетону, вміст хімічно зв'язаної води, а також міцність і легковкладальність. Орієнтовані склади таких бетонів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Деякі склади особливо важких бетонів

Вид бетону	Витрата складових, кг/м ³				Середня густина бетону, кг/м ³
	Цемент	Пісок	Щебінь	Вода	
Магнезитовий	389	1365	1765	184	3700
Гематитовий	300	1100	2140	195	3735
Баритовий	395	1352	1800	193	3740
З металевим заповнювачем	395	2637	2637	170	5840

Захисний бетон, що використовується для влаштування екранів ядерних реакторів, повинен мати також підвищену термостійкість, високу теплопровідність, низькі значення усадки, коефіцієнта термічного розширення і повзучості.

Особливо важкі бетонні суміші схильні до розшарування внаслідок різної густини цементного тіста і заповнювачів. Для одержання однорідної суміші і запобігання розшаруванню рекомендована тривалість перемішування - не менше 2 хвилин, об'єм замісу зменшується пропорційно збільшенню густини суміші. Такі суміші рекомендується перевозити в автозмішувачах, доцільно також використовувати пошарове укладання і вібраційне ущільнення.

Для поліпшення експлуатаційних властивостей бетонів і розчинів рекомендується вводити в їх склад добавки-модифікатори, що підвищують якість бетонної суміші і бетону, в тому числі радіаційно-захисного. Відомо, що ефективні солі стеаринової та інших жирних кислот в кількості 2,5 ... 3,5% (зокрема, солі свинцю, вісмуту, вольфраму, цирконію, заліза, олова, кадмію, літію, барію). Значно підвищує показники захисних властивостей від гамма-випромінювання зміст в модифікаторі атомів або іонів важких

металів. Ефективний захист від нейтронів забезпечує утримання в бетоні легких елементів, що досягається введенням сполук бору, наприклад, колеманіта, датоліта, борокальціта.

У науковій школі А.П. Прошина досліджено вплив різних органічних, неорганічних і багатокомпонентних добавок на властивості сірчаних композитів. На підставі проведених досліджень автори робіт доводять ефективність їх застосування для управління властивостями сірчаних композитів для захисту від радіації граничних і ненасичених органічних сполук (парафіну, стеаринової кислоти або лінолевої кислоти і ін.). Добавки класифіковані на пластифікатори, стабілізатори, добавки, що збільшують міцність, вогнестійкість, біостійкість, морозостійкість, лугостійкість і ін. [2]

У роботі автори показують доцільність застосування кремнійорганічних рідин для регулювання властивостей (рухливості, щільності, міцності та ін.) полімерних радіаційно-захисних матеріалів.

За даними А.П. Прошина, Е.В. Королева, добавки - пластифікатор ЛСТ, суперпластифікатор С-3, карбамідних смола, сульфосаліцилова і лимонна кислоти - збільшують теплоту гідратації, зменшують усадочні деформації, внутрішня напруга, пористість; збільшують міцність радіаційно-захисних будівельних розчинів на основі високоглиноземисті цементу. Дослідження показали, що класичні пластифікатори під дією радіації практично не змінюють своїх

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

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

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпись	Дата		21

задовольняють високому ступеню захисту від радіації, забезпечуючи надійність експлуатації.

Для сучасних ядерних реакторів потрібні конструкційні матеріали, що мають не тільки захисні, але також будівельно-технічні і спеціальні властивості. Зокрема, необхідні жаростійкі захисні бетони для футеровок теплових агрегатів реакторів і конструктивних елементів самих реакторів [10].

Во многих отраслях народного хозяйства в больших объемах и количествах используются источники ионизирующих излучений. К числу наиболее мощных и широко распространенных относятся: ядерные реакторы, ускорители частиц, сосуды и емкости, предназначенные для хранения, транспортировки и переработки ядерного топлива и др.

После аварии на Чернобыльской АЭС на территории Украины появился новый источник радиации – разрушенный реактор 4-го энергоблока.

Для исключения вредного влияния излучения на персонал, технологическое и измерительное оборудование, а также на окружающую среду применяется специальная защита путем окружения источника излучения защитными и строительными стенами. Под действием ионизирующих излучений происходит разогрев элементов конструкций, что может привести к возникновению в них значительных термических напряжений. Кроме того, излучения вызывают изменение ряда характеристик материалов конструкций и защиты. Таким образом, под термином «защита» подразумевают биологическую, тепловую и радиационную. Расчет и создание защиты, одновременно удовлетворяющей требованиям, таким как небольшой вес, небольшие размеры, невысокая стоимость в сочетании с высокой радиационной стойкостью, является сложной научно-технической и инженерной задачей.

В настоящее время решение проблемы создания новых эффективных материалов для защиты ядерных установок, сочетающих высокую

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						22
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

радиационную стойкость с термомеханическими свойствами, является актуальной задачей. Стивенсон отмечает, что с инженерной точки зрения наиболее важной проблемой ядерной техники является защита от излучений [10]. Рассматривая связь между физическими и защитными свойствами материала установлено, что его защитные свойства от гамма-излучения и сверхбыстрых нейтронов повышаются с увеличением его плотности, т.е. выбором компонентов материала можно получить благоприятное распределение потоков гамма-излучения или уменьшить их энергию в защите.

События 26 апреля 1986 г. на Чернобыльской АЭС и реализация последствий аварии предопределили строительство саркофага, который надежно «укроет» разрушенный реактор и будет работоспособным в течение 20 – 30 лет. Положение с саркофагом усугубляется тем фактором, что конструкция оказалась негерметичной, после пятилетнего срока эксплуатации появились признаки разрушения.

Можно назвать ряд причин, приводящих к разрушению бетона саркофага: под воздействием мощных потоков гамма-квантов и связанного с этим радиационного разогрева происходит деградация свойств бетона, особенно прочности; хотя бетон на основе портландцемента является доступным и дешевым, тем не менее, по основным термомеханическим характеристикам не относится к категории лучших.

В связи с этим представляет интерес создание нового класса барийсодержащих цементов с высокими эксплуатационными свойствами на основе композиций четырехкомпонентной системы $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$. Однако, разработка новых видов барийсодержащих цементов невозможна без исследований субсолидного строения указанной системы и анализа бинарных и тройных подсистем, входящих в нее.

З метою нормалізації радіаційної обстановки в Україні, зокрема на території ЧАЕС, є актуальною розробка нових ефективних конструкційних

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		23

матеріалів з високим ступенем захисту від дії радіаційного випромінювання в поєднанні з високою міцністю і жаростійкістю.

Механізм біологічної дії випромінювань на людину полягає в тому, що опромінювання тканини живого організму супроводжується збудженням і іонізацією атомів. Іони, що утворилися, мають високу хімічну активність, тому в клітках організму з'являються нові хімічні сполуки. Під дією випромінювань руйнуються окремі складні молекули і елементи клітинних структур. Це спочатку може привести до функціональних, а потім і до органічних змін нервової системи, порушення кровообігу і ін. Уражені клітки можуть бути відновлені в процесі обміну речовин, який в організмі відбувається безперервно [11].

Для виключення шкідливих наслідків опромінювання при проектуванні, будівництві і експлуатації АЕС необхідно дотримувати норми радіаційної безпеки НРБУ-97 [12].

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

Для зниження потоків радіації, які утворюються при ядерних процесах, до рівня безпечного в біологічному відношенні, а також для ослаблення нейтронного і гамма-випромінювання застосовуються захисні екрани. Товщина елементів захисту залежить від захисної здатності матеріалів [13]. Захисна здатність різних матеріалів в ослабленні гамма-випромінювання залежить від атомного номера елементів, які створюють захисний матеріал, тобто, від кількості електронів в атомах елементів і енергії випромінювання. Чим більше атомний номер (Z) елемента, тим більше ефективні перерізи атомів всіх реакцій ослаблення гамма-випромінювання [13]. При ослабленні нейтронного випромінювання важливо, що характер взаємодії з речовиною залежить від енергії самого нейтрона і від виду матеріалу, крізь який проходить нейтронний потік. Речовини з низьким атомним номером є якнайкращими матеріалами для

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						24
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

уповільнення швидких і проміжних нейтронів. З метою поліпшення поглинаючої здатності матеріалу від дії нейтронів в ньому збільшують вміст водню або бору, або покращують його загальні захисні властивості, збільшуючи густину [14].

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

При дії випромінювання на мінерали в них виникають різного роду зміни: з'являються радіаційні дефекти, вакансії, упровадження, заміщення і т.д., що приводить до глибокої зміни кристалічної і молекулярної структури речовини, зміни його властивостей. При дії нейтронного і гамма-випромінювання на матеріали також має місце і радіаційне тепловиділення [15, 16].

Для будівництва біологічного захисту АЕС застосовують в основному портландцемент [17], який після тверднення містить до 20 мас. % води у зв'язаному стані. Проте, при нагріванні матеріалу, вода затворення, у тому числі і зв'язана, виділяється з бетону при достатньо низькій температурі (при 155 – 400 °С відбувається дегідратація алюмінатів і силікатів кальцію), що знижує захисні властивості цього матеріалу і приводить до розміщення цементу до 60 %. При підвищенні температури від 400 до 600 °С відбувається дегідратація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з утворенням CaO , що викликає подальше порушення структури матеріалу. Нагрівання до 600 – 800 °С і подальша витримка матеріалу при вказаних температурах приводить до повного руйнування портландцементу внаслідок гідратації вторинного CaO з утворенням $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Тому для підвищення жаростійкості звичайних бетонів, приготованих на основі портландцементу, вводять тонкомолоті добавки, зв'язуючи CaO . Ці добавки містять SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 в кількості до 1 мас. ч. на 1 мас. ч. цементу. При нагріванні до 600 – 1200 °С вказані оксиди

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						25
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

вступають в реакцію з CaO і зв'язують вільне вапно. Якнайкращими добавками є: тонкомолотий шамот, керамзит, зола-віднесення, гранульований шлак, базальт і ін. [18]. Проте, захисні властивості таких бетонів не є високими, оскільки до їх складу не входять елементи з великою атомною вагою.

При підвищених температурах доцільно застосовувати глиноземистий цемент, який створює при твердненні кристалогідрати з великою кількістю зв'язаної води типу $2\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Недоліком глиноземистого цементу є виділення великої кількості тепла, що виділяється при затворенні його водою, яке і викликає виникнення внутрішніх напруг в спорудах, що приводить до появи тріщин і порушення монолітності каркаса захисту [19, 20].

Як захисний матеріал може бути застосований і магнезійний цемент, в якому при твердненні утворюються комплексні солі $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, що містять велику кількість зв'язаного водню. Головним недоліком таких цементів є те, що при його використанні відбувається сильна корозія сталевих арматур і металічних конструкцій [21].

Як в'язучий матеріал для захисних бетонів можна використовувати спеціальні барієві цементи [22]. Сполуки барію можна також вводити і до складу портландцементу. Одержуваний моноалюмінат барію підвищує вогнетривкість і захисні властивості бетону. Також використовуються в'язучі матеріали, які містять свинець, фосфати алюмінію, магнію, сульфатно-шлакові цементы, при твердненні яких утворюються гідросульфоалюмінати кальцію типу $3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ [23]. В деяких роботах розглядається використання барійсерпентинітового цементу з вмістом в ньому бору і літію, але за складом і властивостями він не є стабільним [24]. В деяких роботах розглядається можливість використання барійсерпентинітового цементу з чавунним заповнювачем в закритих конструкціях ядерного реактора. Цей матеріал хоча і має підвищену захисну

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						26
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

здатність, але все таки має і ряд недоліків: високий ступінь розміщення при нагріванні до 400 °С, значне виділення при нагріванні парів води і газу.

Добре зарекомендували себе цементи на основі силікатів барію [25]. При нагріванні такі матеріали зберігають щільну керамічну структуру, оскільки переривається процес перекристалізації і зберігається висока міцність. Такі барієві цементи різко відрізняються від аналогічних кальцієвих складів. Якнайкращі захисні властивості були отримані для складів з барієвого силікатного цементу із заповнювачем з фракціонованого клінкеру того ж складу.

Вивчення субсулідусної будови трикомпонентної системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ дозволило визначити область, перспективну з погляду отримання спеціальних в'язучих матеріалів поліфункціонального призначення і встановити принципову можливість отримання шпінельних алюмобарієвих цементів на осові її композицій.

Як заповнювачі для бетонів може бути застосований широкий спектр матеріалів. Вибір заповнювача визначається вимогами, що пред'являються до бетону і техніко-економічними показниками [26]. Разом із звичайними мінеральними заповнювачами застосовують серпентиніт, який використовують у вигляді засипки. Як заповнювачі для захисних бетонів використовуються ефективні природні матеріали, а саме, борвмісні, лімонітові, магнетитові, серпентинітові, ільменітові, гематитові руди, баритові, що дозволяє підвищити густину звичайного бетону до 3000 кг/м^3 і збільшити вміст хімічно зв'язаної води до 20 мас. %. Проте, їх використання має ряд обмежень: низька термостійкість, морозостійкість, недостатньо добра легкоукладаність, велика усадка.

Як вже наголошувалося, при ослабленні нейтронного і гамма-випромінювань в об'ємі захисту генерується так зване радіаційне тепловиділення, що приводить до розігрівання матеріалу захисту. Поглинання потоку енергії до $2 \cdot 10^{13} \text{ MeB/cm}^2\text{с}$ викликає збільшення температури до 1000 —

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						27
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

1200 °С. З підвищенням температури всі будівельно-технічні властивості бетону змінюються: падає міцність і модуль пружності, збільшується повзучість. Характер зміни міцності бетону на глиноземистому і портландцементі при нагріванні до 800 °С пов'язаний з втратою хімічно зв'язаної води і розпушуванням бетону в результаті різних об'ємних радіаційних деформацій цементного каменя і заповнювача. Гранична температура використання будівельного бетону – до 300 °С. У зв'язку з цим з'являється потреба в створенні спеціальних жаростійких захисних бетонів [27]. Багато робіт присвячено дослідженню впливу опромінювання на властивості різних мінералів, металів, бетонів, силікатних і керамічних матеріалів. В роботі [28] проведені дослідження впливу іонізуючого випромінювання на структуру і гідратаційне тверднення портландцементу і глиноземистого цементу. Встановлено, що в процесі опромінювання гамма-променями кристалічна структура цементів практично не змінюється, а, значить, майже не змінюється і механічна міцність і ступінь гідратації цементів.

1.5. Висновки до розділу

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

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

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						28
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

високою молекулярною масою і коефіцієнтом масового поглинання гамма-випромінювання, мають високу міцність .

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		29

РОЗДЕЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів

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

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

Основні вимоги, що пред'являються до сировинних матеріалів при виробництві спеціальних цементів, обумовлені необхідністю отримання продукту певного фазового складу. Тому найважливішою умовою при виборі сировини є максимальний вміст основного оксиду, а також постійність і однорідність його хімічного складу. Цим вимогам задовольняють природні і штучно одержані технічні матеріали [29].

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

- вуглекислий барій технічний (ГОСТ 2149 - 75)

- глинозем марки Г – 00 (ДСТУ – 6912.2 - 93)

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						30
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

- магній вуглекислий основний водний (ГОСТ 6419-78)

- сирий дроблений магнезит покладів Саткинської групи (ТУ 1515-021-00190495-2002)

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів наведений у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів

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

Технічні реактиви застосовувалися при вивченні субсолідусної будови системи $BaO - MgO - Al_2O_3$. Природна сировина використовувалася для отримання вогнетривких барієвих шпінельвмісних цементів.

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

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

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

Звичайним продуктом вивітрювання бариту є вітерит $BaCO_3$. Він зустрічається в кулястих, ниркоподібних і сплюснутих, а також жилкуватих, волокнистих і листуватих агрегатах. Вітерит зазвичай забарвлений в сіруватий або жовтуватий колір, іноді він безбарвний або білий. Твердість 3 – 3,5; щільність $4200 - 4300 \text{ кг/м}^3$. Вітерит – рідкісний мінерал, він виникає гідротермальним шляхом в жилах разом з баритом і різними сульфідами, а

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						32
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

також утворюється в екзогенних умовах як вторинний мінерал по бариту. Вітерит зустрічається в рудних жилах, де знаходиться в асоціації з баритом, кальцитом і галенітом. У Україні промислових родовищ вітериту немає.

Алюмінійвмісна сировина. Глинозем – безводий оксид алюмінію, що існує в основному в α -, β -, γ - формах. У природних умовах зустрічається тільки гексагональна модифікація Al_2O_3 – β - форма, яка існує у вигляді мінералів – корунду, рубіна, сапфіра. Твердість корунду за шкалою Мооса – 9, щільність залежить від наявності домішок і коливається в межах 3980 – 4010 kg/m^3 , температура плавлення 2050 °С [30]. 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 °С β - глинозем переходить в α - Al_2O_3 . Кубічна модифікація глинозему – γ - форма утворюється при термічній обробці гідратів оксиду алюмінію – беміту і гидраргіліту. При нагріванні γ - Al_2O_3 необоротно переходить в α - форму. Це перетворення відбувається поступово, починаючи з 1100 – 1200 °С і повністю закінчується при 1450 °С [30].

Для отримання жаростійких цементів застосовують технічний глинозем, що містить не більше 2 мас.% домішок (SiO_2 , Fe_2O_3 , луѓи). Такий показник, як величина втрат при прожарюванні, який передбачається стандартом, не є критерієм якості глинозему. У мінералогічному відношенні технічний глинозем характеризується наявністю в основному α - Al_2O_3 (50 – 60 мас.%) і γ - Al_2O_3 (40 – 50 мас.%) [30]. Зерна технічного глинозему мають своєрідну структуру. Це не монолітні безпористі кристали, а своєрідні скупчення найдрібніших кристалів β - і γ - Al_2O_3 розміром 0,1 мкм [6]. Для синтезу цементів модифікаційний склад глинозему істотного значення не має. Проте, з погляду прискорення процесу клінкероутворення переважно використовують γ - Al_2O_3 , що знаходиться в хімічно активній формі [6, 30].

Магнезит є карбонатом магнію - $MgCO_3$. Забарвлення мінералів буває білим, сірим, жовтуватим, бурим. Блиск – матовий, скляний. Мінерал містить MgO 47,82 мас. %, CO_2 52,18 мас. %, ізоморфні домішки - часто Fe, рідше

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						33
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Mn, Ca. Кристалізується в тригональній системі має досконалу спайність по ромбоєдру. Кристалічна структура аналогічна кальциту. Твердість за мінералогічною шкалою 3,75 – 4,25, крихкий; щільність 2900 – 3100 кг/м³.

Виділяються два природні різновиди магнезиту: кристалічна і криптокристалічна (аморфна). Кристалічний магнезит утворює зернисті агрегати, складені витягнутими кристалами від долів мм до 1 см. Білий або жовтуватий, а від домішок вуглистої речовини - світло- або темно-сірий до чорного. Текстури агрегату: полосчасті, радіально-лучисті, масивні. Твердість 3,5-4, щільність 3020 кг/м³. Криптокристалічний (аморфний) магнезит зазвичай має білий колір і порцеляновидну зовнішність. Він утворює натічні гроновидні форми, має раковистий злам. Залежно від домішок може приймати кремовий, жовтуватий, бурий або сірий відтінок. На відміну від кристалічного має вищу твердість (3,5-5) і меншу щільність (2900-3000 кг/м³).

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

При підвищенні температури випалення понад 1000 °С каустичні властивості пропадають і при температурі 1450-1750 °С вуглекислота зникає

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		34

повністю - утворюється так званий намертво обпалений магнезит (металургійний магнезит, штучний периклаз, зінтер-магнезит):

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

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

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

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						35
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

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

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

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

2.2. Методи досліджень

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

Ретельне подрібнення і змішування сировинних компонентів здійснювалося в лабораторному фарфоровому млині «мокрим» способом (вологість 50 %). Тонкість помелу контролювалася ситовим аналізом (повний прохід крізь сито № 008) [31].

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

НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						361
Изм.И	Лист	№ докум.№	ПодписьП	Дата		

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

Повнота протікання синтезу клінкеру контролювалася методом хімічного аналізу по відсутності вільного оксиду барію [31].

Величина питомої поверхні цементу визначалася методом повітропроникності [31].

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

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

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

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

Коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання визначався відповідно до формули [32]:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \rho x_0}$$

де I, I₀ – інтенсивність падаючого випромінювання і інтенсивність випромінювання, що пройшла через матеріал густиною ρ і товщиною χ·x₀;

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 [33]:

НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08

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

де a, b – атомна вага елементів $A, B \dots$;

y – стехіометричні коефіцієнти у формулі речовини A_{y_1}, B_{y_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 поглинанні не позначаються зовнішні електрони, що беруть участь в хімічних зв'язках.

Технічні властивості розроблених матеріалів визначались за стандартними методиками: жаростійкість – за ISO 528:1983, термостійкість – за ГОСТ 7875.2-94, ступінь розміцнення – за величиною зменшення механічної міцності при підвищенні температури, термічний коефіцієнт лінійного розширення – дилатометричним методом за допомогою кварцового дилатометру ДКВ-5А.

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

2.3 Висновки до розділу

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		38

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

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Термодинамічний аналіз взаємних реакцій в системі.

Дослідженнями, проведеними на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП», встановлено, що сполуки лужноземельних елементів можуть мати підвищені експлуатаційні властивості у складі шпінельвмістних цементів. В той же час синтез нових ефективних цементів неможливий без дослідження субсолідусної будови багатоконпонентних систем. З цієї точки зору представляє інтерес вивчення субсолідусної будови трикомпонентної системи $\text{BaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, до складу якої входять сполуки, що мають високу гідравлічну активність, вогнетривкість, корозійну стійкість.

Термодинамічна база констант алюмінатів магнію та барію, а також коефіцієнти рівняння теплоємності приведені у табл. 3.1 та 3.2.

Субсолідусна будова бінарних систем, що входять до складу трикомпонентної системи, $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} - \text{MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, вивчена достатньо.

За даними різних авторів у вищевказаних системах при температурі синтезу шпінельвмістних цементів – 1500°C , існують наступні стійкі бінарні сполуки: $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, BaAl_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$, MgAl_2O_4 [34].

У системі $\text{BaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ встановлено наявність трикомпонентної сполуки $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, яка має гексагональну структуру, температура НУЦЗУ

2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						39
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

плавлення 1840 °С, $N_g = 1,707$. Всі ці дані дозволять дослідити трикомпонентну систему у повному обсязі.

Таблиця 3.1

Термодинамічні константи сполук системи

BaO - MgO - Al₂O₃

Сполука	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль	$-\Delta G^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·К
BaO	558,15	528,44	70,29
Al ₂ O ₃	1675,61	1582,33	50,92
MgO	601,83	569,57	26,78
BaAl ₁₂ O ₁₉	10740,33	10151,81	376,56
BaAl ₂ O ₄	2334,17	2190,25	123,43
Ba ₃ Al ₂ O ₆	3537,91	3309,36	267,78
Ba ₄ Al ₂ O ₇	4014,49	-	329,99
Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	6238,10	-	611,68
MgAl ₂ O ₄	2296,01	2171,24	80,58
BaMgAl ₁₀ O ₁₇	2992,5	-	50,31

Таблиця 3.2

Коефіцієнти рівняння теплоємності сполук системи

BaO - MgO - Al₂O₃

Сполука	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/моль·К			Інтервал температур, К
	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
BaO	53,30	4,35	8,30	298-1270
Al ₂ O ₃	114,77	12,08		298-1800
MgO	10,18	1,74	1,48	298-2100
BaAl ₁₂ O ₁₉	738,22	70,5	221,75	298-2171
BaAl ₂ O ₄	148,32	35,44	29,25	298-2103
Ba ₃ Al ₂ O ₆	247,86	48,53	17,41	298-2023
Ba ₄ Al ₂ O ₇	275,85	56,89	23,33	298-1673
Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	441,99	96,23	25,31	298-1673
MgAl ₂ O ₄	36,8	6,4	9,78	298-1800
BaMgAl ₁₀ O ₁₇	130,31	23,33	3,357	298-2113

Для цілеспрямованого синтезу вогнетривких в'язучих матеріалів спеціального призначення та прогнозування їх найважливіших властивостей необхідно приймати до уваги переважність проходження твердофазної реакції в системі BaO - MgO - Al₂O₃ та стабільність утворених сполук. Побудова діаграм стану багатокомпонентних систем представляє собою складну та трудомістку задачу. Для забезпечення вирішення цієї задачі дослідження субсолідусної будови трикомпонентної системи BaO - MgO - Al₂O₃ проводиться методом триангуляції, за допомогою якого при незначній

кількості експериментів можна встановити найбільш стабільні групи існуючих фаз.

Аналіз існування фаз системи BaO - MgO - Al₂O₃ ґрунтується на зміні значення вільної енергії Гіббса від значень температури відповідних реакцій, що враховує зміну теплоємності сполук від температури. Термодинамічна оцінка енергії Гіббса одночасно існуючих реакцій проводилась у температурному інтервалі 800-1800 К. Початкові термодинамічні дані для розрахунку представлені в табл. 3.1 та 3.2.

Для встановлення вірогідних пар одночасно існуючих фаз були розраховані значення змін кількості вільної енергії Гіббса для наступних можливо існуючих реакцій, що протікають в системі BaO - MgO - Al₂O₃:

- 1) BaAl₂O₄ + MgO = MgAl₂O₄ + BaO
- 2) BaAl₂O₄ + 4 MgAl₂O₄ = BaMgAl₁₀O₁₇ + 3 MgO
- 3) BaAl₁₂O₁₉ + MgAl₂O₄ = BaMgAl₁₀O₁₇ + 2 Al₂O₃

Результати розрахунків енергії Гіббса приведені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3

**Термодинамічна оцінка енергії Гіббса можливих реакцій
в системі BaO - MgO - Al₂O₃**

№ реакції	Кількість вільної енергії Гіббса, кДж/моль, при температурі, К					
	800	1000	1200	1400	1600	1800
1	106,5	125,9	149,2	175,8	205,5	237,9
2	7025,9	7128,6	7238,3	7353,9	7474,8	7600,4
3	7100,2	7279,3	7477,1	7690,6	7917,5	8156,2

Аналіз отриманих даних вказує на можливість одночасного існування в системі $BaO - MgO - Al_2O_3$ наступних пар фаз: $BaAl_2O_4$ та MgO , $BaAl_2O_4$ та $MgAl_2O_4$, $BaAl_{12}O_{19}$ та $MgAl_2O_4$. Наявність конод $Ba_3Al_2O_6 - MgO$, $Ba_4Al_2O_7 - MgO$, $Ba_8Al_2O_{11} - MgO$, $BaMgAl_{10}O_{17} - MgAl_2O_4$, $BaMgAl_{10}O_{17} - BaAl_{12}O_{19}$ та $BaMgAl_{10}O_{17} - BaAl_2O_4$ встановлено на основі геометричного методу аналізу, який широко використовується при вивченні багатоконпонентних систем.

Таким чином, в результаті теоретичних розрахунків була встановлена наявність наступних конод у триконпонентній системі $BaO - MgO - Al_2O_3$: $Ba_3Al_2O_6 - MgO$, $Ba_4Al_2O_7 - MgO$, $Ba_8Al_2O_{11} - MgO$, $BaMgAl_{10}O_{17} - MgAl_2O_4$, $BaMgAl_{10}O_{17} - BaAl_{12}O_{19}$, $BaMgAl_{10}O_{17} - BaAl_2O_4$, $BaAl_2O_4 - MgO$, $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$, $BaAl_{12}O_{19} - MgAl_2O_4$.

3.2 Розробка складу радіаційностійкого бетону на основі барійвмісного цементу.

Актуальною проблемою на даний час є розроблення складу барійвмісного в'язучого матеріалу на основі сполук багатоконпонентних оксидних систем зі стабільними експлуатаційними властивостями в умовах одночасної дії жорсткого радіаційного опромінення та підвищених температур [35].

Літературний огляд будови триконпонентної системи $BaO - Al_2O_3 - MgO$ дозволило визначити область, перспективну з погляду отримання спеціальних в'язучих матеріалів спеціального призначення і встановити принципову можливість отримання алюмобарієвих цементів на основі її композицій. Тому представляє інтерес розробка складів цементів на основі композицій системи $BaO - Al_2O_3 - MgO$ і дослідження їх фізико-механічних і технічних властивостей.

На основі обраної нами оптимальної області барієвого цементу було обрано перетин $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$ та задано фазовий склад. Для синтезу барійвмісних цементів на основі сполук системи $BaO - Al_2O_3 - MgO$ був розрахований хімічний склад.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						43
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

Розрахунок сировинної суміші (мас. %):

1.

1. $\text{BaAl}_2\text{O}_4 = 30\%$:

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

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

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

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

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

Перетин BaAl_2O_4 - 30%; MgAl_2O_4 - 70%

$$\text{BaO} = 0.18$$

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

$$\text{Mg} = 0.2$$

2.

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

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

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

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

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

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

Перетин BaAl_2O_4 - 50%; MgAl_2O_4 - 50%

$$\text{BaO} = 0.3$$

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

$$\text{Mg} = 0.1$$

3.

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

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

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

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

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		44

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

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

Перетин BaAl_2O_4 - 30%; MgAl_2O_4 - 70%

$$\text{BaO} = 0.42$$

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

$$\text{Mg} = 0.08$$

Хімічний і фазовий склад вихідних сировинних сумішей представлені в табл. 3.4

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

Таблиця 3.4

Заданні хімічний та фазовий склади

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

Випалення брикетів здійснювалося в криптоловій печі при температурі 1500 – 1550 °С у залежності від фазового складу матеріалу з ізотермічною витримкою при максимальній температурі синтезу 3 години. Повнота синтезу сполук контролювалася рентгенофазним методом аналізу. Проведені розрахунки показують, що вогнетривкими є ті бінарні й потрійні

перетини трикомпонентної системи ВаО - MgO - Al₂O₃, які містять сполуки ВаAl₂O₄, MgAl₂O₄.

Таким чином, отриманий барієвий цемент, до складу якого входять фази ВаAl₂O₄, MgAl₂O₄, може бути використаний для розробки нових складів захисних високоміцних, радіаційностійких цементів та спеціальних бетонів.

За наслідками рентгенографічного аналізу встановлено, що основними фазами в синтезованому спеку є ВаAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 3,146; 2,605; 2,258; 2,012; 1,789$ м) та MgAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 4,660; 2,858; 2,437; 2,020; 1,554; 1,428$ м).

Таким чином, цемент на основі перерізу ВаAl₂O₄ – MgAl₂O₄ складається переважно з моноалюмінату барію та алюмомагнезійної шпінелі, що свідчить про точність дозування вихідних компонентів.

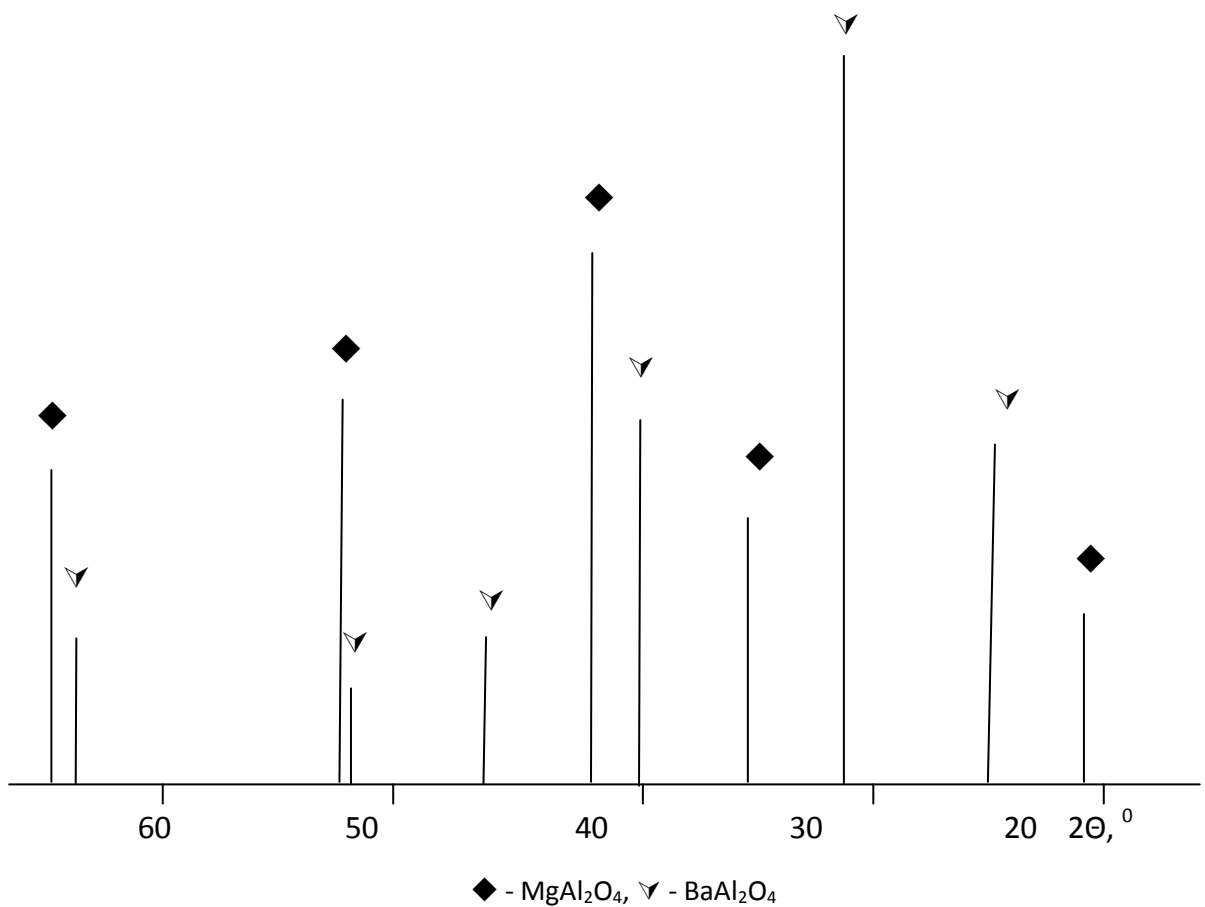


Рисунок 3.1. – Штрих – рентгенограма спеку в перетині $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$

3.3 Розрахунок коефіцієнта масового поглинання для складів цементів.

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 [37]:

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

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

BaO :

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

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

Al_2O_3 :

$$v(Al_2) = 2 \cdot \mu(Al) / \mu(Al_2O_3) = 54 / 102 = 0.52\%$$

$$v(O_3) = 3 \cdot \mu(O) / \mu(Al_2O_3) = 48 / 102 = 0.47\%$$

MgO :

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						47
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

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

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

Потім розраховують коефіцієнт масового поглинання оксидів:

$$1) \mu(\text{BaO}) = \mu(\text{Ba}) \cdot v(\text{Ba}) + \mu(\text{O}) \cdot v(\text{O}) = 359 \cdot 0.9 + 12.7 \cdot 0.1 = 324.4 \text{ см}^2/\text{Г.}$$

$$2) \mu(\text{Al}_2\text{O}_3) = \mu(\text{Al}_2) \cdot v(\text{Al}_2) + \mu(\text{O}_3) \cdot v(\text{O}_3) = 48.7 \cdot 0.52 + 12.7 \cdot 0.47 = 31.293 \text{ см}^2/\text{Г.}$$

$$3) \mu(\text{MgO}) = \mu(\text{Mg}) \cdot v(\text{Mg}) + \mu(\text{O}) \cdot v(\text{O}) = 40.6 \cdot 0.6 + 12.7 \cdot 0.4 = 29.44 \text{ см}^2/\text{Г.}$$

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

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

BaAl_2O_4 :

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

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

MgAl_2O_4 :

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

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

Розрахунок коефіцієнту масового поглинання перспективних фаз:

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

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

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

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

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		48

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

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

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

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

3.4 Оцінка робочих температур розроблених цементів та бетонів.

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

Для оцінки поверхонь ліквідусу, температур і складів бінарних і потрійних евтектик найбільше часто використовується метод Епштейна-Хауленда [38]. Вихідні дані для розрахунку представлені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Вихідні дані для розрахунку температур і складів евтектик системи $\text{BaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Сполука	Кількість атомів у сполуці	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$
BaO	2	1923
MgO	2	2826
Al_2O_3	5	2050

BaAl ₂ O ₄	7	1830
MgAl ₂ O ₄	7	2105

Характеристики евтектик перетинів системи наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Характеристики евтектики BaAl₂O₄ – MgAl₂O₄.

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

Аналіз отриманих результатів показує, що композиції перетинів трикомпонентної системи BaO - MgO - Al₂O₃, які містять сполуки з високою гідравлічною активністю, можуть застосовуватися в теплових агрегатах з температурою служби понад 1500 °C. Проведені розрахунки показують, що вогнетривкими є ті бінарні й потрійні перетини трикомпонентної системи BaO - MgO - Al₂O₃, які містять сполуки BaAl₂O₄, MgAl₂O₄. При цьому оптимальними є перетини BaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ (температура плавлення евтектики – 1757 °C) рис. 3.2.

До складу обраних перетинів входять такі сполуки: BaAl₂O₄ з високою гідравлічною активністю, MgAl₂O₄, що має високу температуру плавлення та корозійну стійкість. Це підтверджує правильність вибору області системи, оптимальної з погляду одержання вогнетривких в'язучих матеріалів спеціального призначення.

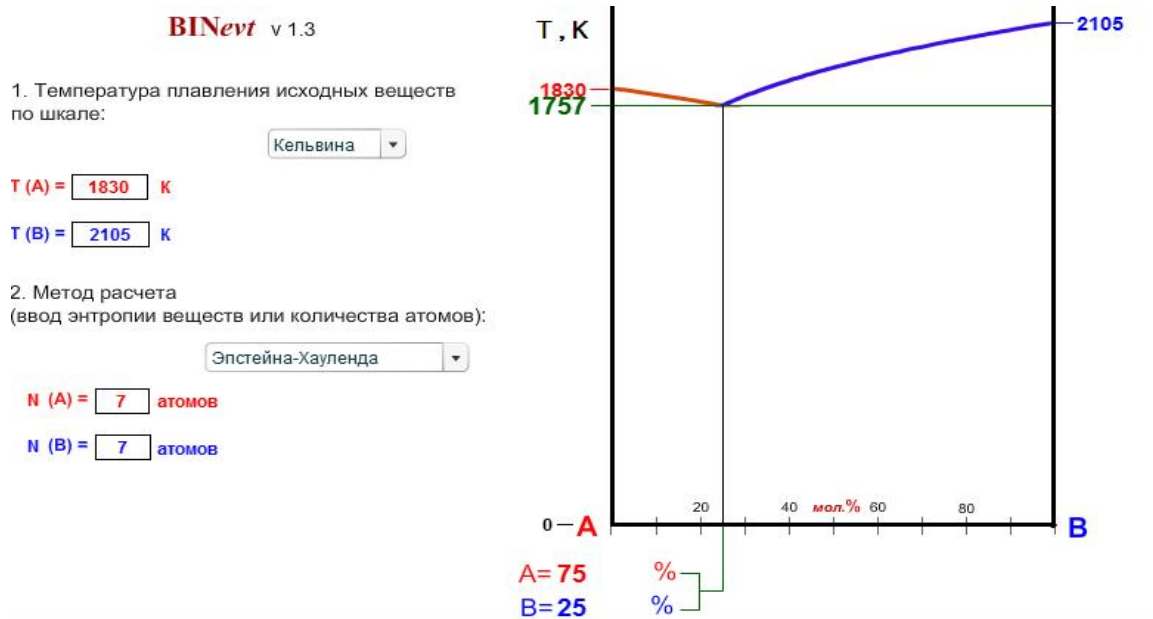


Рис 3. 2 Розрахунок температура плавления евтектики перетини $BaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$.

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

3.5 Отримання радіаційностійких бетонів та дослідження фізико-механічних властивостей.

Однією з важливих експлуатаційних характеристик радіаційностійкого бетону є ступінь його розміщення при нагріванні, а також терmostійкість. Зразки бетону на основі цементу оптимального складу в інтервалі температур $200 - 600^{\circ}C$ мають ступінь розміщення досить низьку (10 – 15 %) [39, 40]. Це пояснюється тим, що саме в цьому температурному інтервалі відбуваються процеси дегідратації цементного каменя, вода в якомуносить характер цеоліту і виділяється східчасто в широкому інтервалі температур

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		51

без руйнування цілісності структури. При температурі 600 °С розміщенням зменшується, а при температурі вище 1000 °С міцність зразків підвищується за рахунок процесів спікання, що відбуваються в матеріалі [41, 42].

Результати фізико-механічних і технічних властивостей радіаційностійких бетонів на основі цементу оптимального складу представлені табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Фізико-механічні та технічні властивості радіаційностійких бетонів

Вид цементу	Вид заповнювача	Межа міцності при стиску, МПа, у віці		Пористість, %	Об'ємна вага, кг/м ³
		7 діб	28 діб		
Цемент	Барит	56,0	58,0	19,0	4540

Зразки бетонів на основі барійвмісного цементу оптимального складу були піддані циклічним температурним навантаженням (нагрівання зразків при 850 °С протягом 4 годин і різке охолодження на повітрі). Встановлено, що всі виготовлені зразки витримали більше 20 циклів, зберігаючи при цьому більше 80 % первинної міцності [43].

Дослідження термічного коефіцієнта лінійного розширення бетонів показують, що в інтервалі температур 100 – 600 °С залежно від виду заповнювача ТКЛР складає $(7,0 - 8,0) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, що задовольняє одній з вимог, що пред'являється до матеріалів захисту. Таким чином, при перепаді температур по товщині бетону не спостерігатиметься напругрозширення у зовнішній зоні [44, 45].

Одержані бетони на основі природних заповнювачів мають підвищений коефіцієнт поглинання гама-випромінювання (300 см²/г), який у 2 рази вищий, ніж у використовуваних в даний час бетонів на основі

кальційвмісних цементів (таких як портландцемент, глиноземистий, а також магнезійні цементи).

Таким чином, розроблений бетон на основі жаростійкого радіаційностійкого цементу може бути рекомендований для виготовлення захисних екранів, оболонки, конструктивних елементів біологічного захисту атомних енергетичних систем та контейнерів поховання радіоактивних відходів різного рівня активності.

3.6 Оптимізація складу бетону.

Симплекс - гратчасті плани найбільш успішно використовують для опису закономірностей в однофазних системах, для однофазних ділянок складних систем або якщо досліджувана властивість визначається тільки однією фазою. Спроби використовувати метод симплексних ґраток для побудови залежностей властивостей від складу цілком у всій багатofазній системі часто виявляються невдалими. Крапки симплекс – гратчастого плану можуть не збігатися із критичними крапками діаграми, і аналітичний опис не вловлює ділянки стрибкоподібної зміни властивостей.

У симплекс – гратчастих планах при одержанні поліномів невисоких ступенів коефіцієнти визначають за результатами дослідів, у більшості яких присутні не все компоненти. Природно, що результати дослідів із чистими компонентами несуть мало інформації про властивості досліджуваної системи.

Метою дослідження складних багатокомпонентних систем є побудова графіків залежності властивостей від складу й рішення задачі оптимізації.

При відсутності апріорної інформації про поверхню відгуку застосування композиційних планів дасть можливість підібрати адекватну модель.

Якщо порядок полінома заданий, застосування оптимальних планів дозволить побудувати поліном у мінімальними помилками оцінок коефіцієнтів

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		53

Для радіаційного захисту, як правило, використовуються важкі і особливо важкі бетони (зі щільністю 3200 кг/м³ і вище), які задовольняють вимогам, що пред'являються до бетонів як захисних і конструкційних матеріалів.

Як заповнювачі для радіаційностійких бетонів може бути застосований широкий спектр матеріалів, у тому числі природних, з яких найбільш придатним є барит BaSO₄.

З метою отримання радіаційностійкого бетону високої міцності, щільності і однорідності, що забезпечує необхідну експлуатаційну надійність конструкційним виробам, був проведений підбір оптимального гранулометричного складу заповнювача, що чинить значний вплив на вище перераховані параметри. Встановлено, що збільшення крупного заповнювача призводить до того, що в структурі бетону утворюються негативні структурні зміни, які приводять до зниження міцності і модуля деформацій матеріалу.

У результаті проведених досліджень виведені рівняння залежності міцності і пористості від кількісного і гранулометричного співвідношення суміжних фракцій заповнювача, що мають вигляд:

$$Y_{\text{Рст}} = 238,84 \cdot x + 324 \cdot y + 230,80 \cdot z + 4,28 \cdot x \cdot y + 4,88 \cdot x \cdot z + 0,6 \cdot y \cdot z + 63,42 \cdot x \cdot y \cdot z,$$

де x, y, z – фракції заповнювача, мм, відповідно 1,5 – 1,0; 1,0 – 0,5; менше 0,5 мм.

Адекватність рівняння перевірялося за допомогою критерію Стьюдента і постановкою додаткових контрольних експериментів [46] в реперних точках, результати границі міцності при стиску і пористості в контрольних точках представлені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8.

Результати механічної міцності і пористості зразків бетону

Фракції заповнювача, мм, мас. %			Межа міцності при стиску, МПа		Уявна пористість, %	
1,5 - 1,0	1,0 - 0,5	< 0,5	розрахунко ва	експерим ентальна	розрахунк ова	експериме нтальна
10	70	20	68,2	65,8	20,59	21,30
20	20	60	75,0	76,0	18,84	19,00
30	40	30	72,3	70,6	19,58	20,82
40	30	30	72,3	70,8	19,48	20,60
50	30	20	68,4	67,2	20,50	20,65
60	30	10	62,6	60,0	22,05	22,60
70	20	10	61,2	60,0	22,22	22,82
80	10	10	60,0	60,0	22,38	22,96

LEVEL # 1: 240
 LEVEL # 2: 260
 LEVEL # 3: 280
 LEVEL # 4: 300
 LEVEL # 5: 320

$$238.84x + 324y + 223.80z - 4.28xy - 4.88xz - 0.6yz - 63.42xyz$$

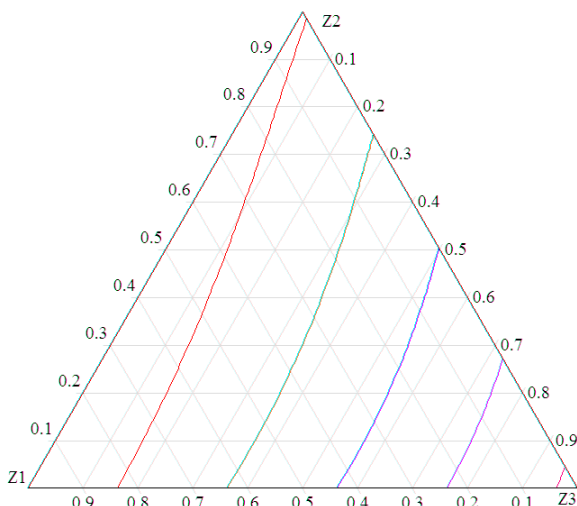


Рисунок 3.4 - Симплекс-діаграма залежності склад наповнювача - коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання

У результаті виконаних експериментальних досліджень і математичної обробки результатів побудована симплекс – діаграма залежності склад заповнювача і коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання.

Виявлена оптимальна область співвідношення склад заповнювача і коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання і встановлено, що для отримання радіаційностійкого бетону високої міцності, щільності і однорідності до його складу повинен входити трифракційний заповнювач : 70-80 % - Fe; 10-20 % - Fe₂O₄; 10 % - BaSO₄.

3.7 Висновки до розділу

За результатами проведеної роботи оптимізовано склади та одержані радіаційностійкі бетони з високими фізико- механічними і захисними показниками: границя міцності при стиску у віці 7 діб тверднення – понад 50 МПа, пористість – 19 %, коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання у 1,5 рази вищий, ніж у бетонів на основі кальційвмісних цементів μ (до 163 см²/г), встановлена принципова можливість отримання на основі сполук трикомпонентної системи ВаО - MgO - Al₂O₃ вогнетривких високоміцних цементів спеціального призначення, що дозволить використовувати їх в різних теплових агрегатах з температурою служби понад 1500 °С.

Таким чином, розроблений бетон на основі жаростійкого радіаційностійкого цементу може бути рекомендований для виготовлення захисних екранів, оболонок, конструктивних елементів біологічного захисту атомних енергетичних систем.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						57
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

РОЗДІЛ 4. ЕКОНОМІКО-ОРГАНІЗАЦІЙНІ РОЗРАХУНКИ

Ефективність науки – це складний комплекс різноманітних оцінок результатів наукової роботи, в залежності від характеру та впливу котрих на розвиток суспільства розрізняють наступні види ефективності:

- інтелектуальна ефективність,
- соціально-культурна ефективність,
- економічна ефективність.

4.1 Розрахунок кошторису витрат на проведення дипломної науково-дослідної роботи

Витрати на проведення науково-дослідної роботи відносяться до промислових та складаються з витрат на науково-дослідну роботу (включно вивчення патентів, літератури, проведення розрахунків та експериментів), витрат на проектування та конструювання і так далі.

4.2. Оцінка ефективності науково-дослідної роботи

Під ефективністю НДР розуміємо ступінь впливу її результатів на різні сторони життя суспільства. Науковий ефект науково-дослідної роботи полягає у підвищенні наукових знань, наукової інформації та наукової кваліфікації. Кількісно цей показник можна оцінити коефіцієнтом наукового ефекту, який визначають за формулою:

$$E = \frac{E_1 + E_2 + E_3 + E_4}{K_E},$$

де K_E – еквівалентна кількість співробітників, які брали участь у виконанні роботи:

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		58

$$K_E = \frac{1}{c} \cdot \sum_{i=1}^m n_i \cdot c_i,$$

де m – кількість службових категорій співробітників, які працюють над НДР;

n_i – кількість співробітників i -ї категорії;

c – місячний оклад кандидата наук;

c_i – місячний оклад співробітників i -ї службової категорії.

$$K_E = \frac{1}{1864} \cdot (1 \cdot 1864 + 1 \cdot 530) = 1,28$$

E_1 – підсумковий публікаційний показник:

$$E_1 = \sum_{i=1}^n a_i \cdot \alpha_i,$$

де n – спільна кількість відправлених та надрукованих статей за даними цієї НДР;

a_i – опублікована або відправлена стаття цього рівня новизни;

α_i – коефіцієнт цього рівня новизни ($\alpha = 5$).

$$E_1 = 1 \cdot 5 = 5$$

E_2 – підсумковий показник активної наукової інформації:

$$E_2 = \sum_{i=1}^n M_i \cdot p_i,$$

де M_i – кількість докладів, повідомлень по даній НДР;

p_i – коефіцієнт активної інформації для вузівської та міжвузівської інформації, $p_i = 0,3$

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						59
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

$$E_2 = 1 \cdot 0,3 = 0,3.$$

E_3 – підсумковий показник винахідницької роботи:

$$E_3 = \sum_{i=1}^n N_i \cdot R_i,$$

де N_i – кількість отриманих авторських свідоцтв;

R_i – коефіцієнт винахідницької роботи $R_i = 7$.

$$E_3 = 0 \cdot 7 = 0.$$

E_4 – підсумковий показник реалізації результатів НДР:

$$E_4 = \sum_{i=1}^n \Pi_i \cdot K_i,$$

де Π_i – кількість результатів, що використовуються;

K_i – коефіцієнт реалізації, $K_i = 1$.

$$E_4 = 0 \cdot 1 = 0.$$

Таким чином, коефіцієнт наукового ефекту буде дорівнювати:

$$E = \frac{5 + 0,3 + 0 + 0}{1,28} = 4,14$$

Отже, проведення даної науково-дослідної роботи викликано необхідністю виробництва в'язучих матеріалів на основі силікатів кальцію та барію.

В результаті розрахунків коефіцієнт ефективності – 4,14, тобто є достатньо високим. Таким чином, науково-дослідна робота сприяє підвищенню наукового потенціалу.

Економічний ефект НДР визначають за формулою:

$$E_{\text{еф1}} = S1 \cdot V - (S2 \cdot V + 3\text{НДР})$$

$$E_{\text{еф2}} = E/V$$

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						60
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

де S_1 – собівартість продукції до впровадження результатів НДР у виробництво, що дорівнює 10000 грн./т;

S_2 – собівартість продукції після впровадження результатів НДР у виробництво, що дорівнює 5000 грн./т;

V – продукція, що випускається, дорівнює 50 т;

ЗНДР – витрати на проведення цієї НДР, що дорівнюють 14552,38 грн

$$E_{\text{ef1}} = 10000 \cdot 50 - (5000 \cdot 50 + 14552,38) = 235447,62 \text{ (грн.)}$$

$$E_{\text{ef2}} = 235447,62 / 50 = 4708,95 \text{ (грн/т)}$$

4.3 Висновок до розделу

Дана НДР спрямована на вирішення конкретних задач у межах науково-дослідної тематики. Оцінка результатів проведеної науково-дослідної роботи, спрямованої на розробку технології синтезу природного фторапатиту для іммобілізації деревинної золи забрудненої радіацією, дає можливість зробити висновок, що ця робота є ефективною: коефіцієнт рівня наукової ефективності становить 0,76 %, а економічний ефект 4708,95 грн./т . При цьому кошторис витрат на проведення НДР складає 14552,38 грн. Це свідчить про доцільність впровадження отриманих результатів у виробництво.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		61

5. ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1 Загальна характеристика умов здійснення дослідження

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

Таблиця 5.1

Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників та їх джерела

Небезпечний (шкідливий) виробничий чинник ГОСТ 12.0.003-74*[47]	Нормативно–технічний документ, що регламентує вимоги безпеки	Джерело виникнення
1	2	3
Висока електрична напруга (220, 380 В)	ПУЕ-87 [48] ГОСТ 12.1.030-81* [49]	Щит управління, млин, сушиль-на шафа
Запиленість	ГОСТ 12.1.005-88 [50] ГОСТ 12.1.007-76* [50]	Завантаження млинів
Шум	ГОСТ 12.1.003-83* [51] ДСН 3.3.6.037-99 [50]	Кульовий млин, вентиляція
Вібрація	ДСТУ 12.1.012:2008 [51] ДСН 3.3.6.039-99 [52]	Кульовий млин, вентиляція

Несприятливий мікроклімат (підвищена температура поверхні обладнання та матеріалів)	ГОСТ 12.1.005-88 [52] ДСН 3.3.6.042-99 [52]	Сушильна шафа, криптолова піч
Статична електрика	НПАОП 00.0-1.29-97 [53] ГОСТ 12.1.018-93 [53]	Млини, підготовлення мас

Аналіз небезпечних та шкідливих виробничих факторів при проведенні експериментальних досліджень наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.2

Характеристика речовин та матеріалів

Найменування речовини (матеріалу, продукту)	Клас небезпеки ГОСТ 12.1.007-76* [36]	ГДК у повітрі робочої зони, мг/м ³ ГОСТ 12.1.005-88 [39]	Характер дії речовини на організм людини	Перша допомога, заходи безпеки
Al ₂ O 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,	Протипилеві респіратори ШБ – 1, „Пелюсток”, захист шкіри та очей за допомогою спецодягу та

Изм.	Лист	№ докум.	Підпись	Дата
------	------	----------	---------	------

			подразнення очей та шкіри	захисних окулярів, використання вентиляції. Мілкі травми обробляють спиртом, бензином, покривають пов'язкою
MgO	3	0,4	Оксид магнію роздратовує слизисту оболонку, визиває опіки очей, на шкірі стовщення та з'язвлення	Протигаз марки БКФ, респіратори типу «Айстра», «Пелюсток», захист шкіри та очей за допомогою спецодягу та захисних окулярів, використання вентиляції. Після роботи теплий душ.

Токсикологічна характеристика речовин та матеріалів при проведенні експериментальних досліджень наведена в таблиці 5.2.

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

Згідно до НАПБ Б.03.002-2007 [53], приміщення лабораторії по вибухопожежній та пожежній небезпеці відноситься до категорії В. Ступінь вогнестійкості лабораторії, згідно до ДБН В.1.1.-7-02 [50] – III. Клас зон, згідно НПАОП 40.1-1.32-01 [52], – П-II, П-IIIa. Згідно ПУЕ-87 [53], приміщення лабораторії за ступенем небезпеки ураження людей електричним струмом відноситься до приміщень з підвищеною небезпекою, так як є можливість одночасного доторкання до металоконструкцій, що мають з'єднання з землею, з технологічним апаратом і т. д., з одного боку, та до неметалічного корпусу електрообладнання, з другого боку. Термічне відділення відноситься до особливо небезпечних, так як крім вище сказаного фактору температура повітря в приміщенні підвищена.

Площа і об'єм дорівнює відповідно 5 м^2 і $17,5 \text{ м}^3$ на чоловіка, що відповідає санітарним нормам : $S > 4,5 \text{ м}^2$, $V=15 \text{ м}^3/\text{чол.}$, згідно ДНАОП 0.03-3.01-71 [53].

5.2 Промислова санітарія

Метеорологічні умови повинні бути вибрані у відповідності з вимогами ГОСТ 12.1.005-88 [55] та ДСН 3.3.6.042-99 [54] з врахуванням категорії робіт по енерговитратам при виконанні експериментальних досліджень та пори року. Дані приведені у вигляді табл. 3.3.

Таблиця 5.3

Допустимі та оптимальні параметри метеорологічних умов

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

Для забезпечення нормалізації параметрів мікроклімату в лабораторії передбачені наступні заходи:

- герметизація обладнання (кульовий млин, гідравлічний прес);
- теплоізоляція печі;
- згідно до СНиП 204.05-91* [55] – вентиляція та опалювання в холодний період року.

Характеристика виробничого освітлення приведена в табл. 3.4 (ДБН В.2.5 - 28 - 2006 [56]).

Характеристика виробничого освітлення

Характеристика зорової роботи	Розряд і підрозряд зорової роботи	Характеристика фону	Контраст між об'єктом і фоном	Природне освітлення		Штучне освітлення		Джерело світла і типи світильників
				вид	$e_n, \%$	вид	$E_{min}, \text{лк}$	
Середньої точності	IVГ	Світлий	Великий	Бокове, одностороннє	1,5	Загальне або комбіноване	150 300	Люмінесцентна лампа ЛД 40 - 4, світильник ЛСП 01 2*40

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

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

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

N – номер групи забезпеченості природним світлом (табл. 3. 4 [57])

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

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.

У приміщенні лабораторії центральне водяне опалювання.

Метеорологічні умови відповідають санітарно-гігієнічним вимогам

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						66
Изм.	Лист	№ докум.	Підпись	Дата		

ГОСТ 12.1.005-88 [38], ДСН 3.3.6.042-99 [53].

У лабораторії встановлене технологічне обладнання, що не викликає при експлуатації механічних коливань і принцип роботи якого заснований на ненаголошених процесах. Шумовий фон і вібрації відповідають санітарно-гігієнічним вимогам ДСТУ 12.1.012:2008 [54], ДСН 3.3.6.037-99 [57], ДСН 3.3.6.039-99 [58].

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

5.3. 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.

5.4 Електробезпека

У лабораторіях застосовуються сушильні шафи, млинові станки, печі. Характеристика споживаної електроенергії: струм змінний, частотою 50 Гц, напруга 380, 220 В, режим нейтрал мереж – з ізольованою нейтраллю. Приміщення лабораторії, згідно ПУЕ – 87 [58] 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

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						67
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

небезпечних, так як крім вищезазначеного фактора, температура повітря в приміщенні підвищена. Характеристики споживаної електроенергії джерела електротравматизму приведені в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5

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) охолодження 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.

5.5 Режим особистої безпеки

Кошти індивідуального захисту видаються відповідно до норм згідно ГОСТ 12.4.011-89 [59]. Для працівників лабораторії необхідні заходи індивідуального захисту: спецодяг (халат), разові рукавички, респіратор типу ШБ-1 "Пелюстка", взуття, захисні окуляри.

При надходженні на роботу згідно НПАОП 0.00-412-2005 [59, 60, 61] проводиться ввідний інструктаж у відділі охорони праці університету, інженером з охорони праці. У лабораторії первинний інструктаж проводиться

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						68
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

керівником робіт, повторний раз в півроку. Інструктаж проводиться з метою підвищення знань норм правил з охорони праці. Позаплановий інструктаж проводиться в тому випадку, якщо в лабораторії стався нещасний випадок або встановлюється нове обладнання або використовуються нові способи отримання виробів або нові сировинні матеріали.

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

5.6 Висновок до розділу

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

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		69

ВИСНОВКИ

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

Найбільш перспективним, з погляду підвищеної міцності у всі терміни отжування та вогнетривкості, на наш погляд, цемент, що має наступний фазовий склад: 70 мас. % $BaAl_2O_4$ і 30 мас. % $MgAl_2O_4$. Цей цемент характеризується високою міцністю – 131 МПа у віці тверднення 28 діб, вогнетривкістю $1990\text{ }^{\circ}C$, швидкими термінами отжування (початок 1 година 10 хв., кінець – 3 години), з водоцементним співвідношенням 0,17.

Оптимально склад радіаційностійких бетонів: виявлена оптимальна область співвідношення склад заповнювача і коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання і встановлено, що для отримання радіаційностійкого бетону високої міцності, щільності і однорідності до його складу повинен входити трифракційний заповнювач : 70-80 % - Fe; 10-20 % - Fe_2O_4 ; 10 % - $BaSO_4$.

Одержані склади радіаційностійких бетонів з високими фізико-, термо-механічними і захисними показниками: границя міцності при стиску у віці 7 діб тверднення – понад 50 МПа, пористість – 19 %, коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання у 1,5 рази вищий, ніж у бетонів на основі кальційвмісних цементів.

Таким чином, розроблені бетони можуть бути рекомендовані до використання їх при виробництві жаростійких радіаційностійких матеріалів для елементів конструкцій радіаційного захисту.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		70

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Материаловедение. Технология конструкционных материалов. Радиационное материаловедение / А.М. Паршин, А.Н. Тихонов, Ю.С. Васильев [и др.]; под ред. А.М. Паршина и А.Н. Тихонова. – СПб.: СПбГПУ, 2003. – 331 с.
2. Кузнецова Т.В. Специальные цементы // Т.В. Кузнецова. – СПб.: Стройиздат, 1997. – 297 с.
3. Мещеряков Ю.Г. Строительные материалы / Ю.Г. Мещеряков, С.В. Фёдоров. – СПб: ЦИПК, 2012 – 400 с.
4. Павленко В.И. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов / В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, И.С. Елифановский // Перспективные материалы. – 2006. – №3. – С. 22-24.
5. Информация об аварии на Чернобыльской АЭС и ее последствиях, подготовленная для МАГАТЭ // Атомная энергия. – 1986. – Т. 61, вып. 5. – С. 301-320.
6. Черняев А.П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом / А.П. Черняев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 152 с.
7. Методики и алгоритм синтеза радиационно-защитных материалов нового поколения / Е.В. Королев, А.П. Самошин, В.А. Смирнов [и др.]. – Пенза: ПГУАС, 2009. – 130 с.
8. Денисов А.В. Радиационная стойкость минеральных и полимерных строительных материалов / А.В. Денисов, В.Б. Дубровский, В.Н. Соловьев.
9. 20 років Чорнобильської катастрофи. Погляд у майбутнє: Національна доповідь України. – К. : Атіка, 2006. – 224 с.
10. Мельник М.Т. Огнеупорные цементы / Мельник М.Т. Илюха Н.Г., Шаповалова Н.Н. Киев: Вища школа. Головное изд-во. 1984.-122с.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		71

11. Ключаров Я.В. Физико – химические основы керамики / Ключаров Я.В., Левенштейн С.А. В кн.: М.: Промстройиздат, 1956, с. 395-401.
12. Верещагин В.И. Условия низкотемпературного синтеза $Mg Al_2O_4$ из окислов / Верещагин В.И., Зелинский В.Ю., Погребенко В.М.- Журн. прикл. химии. 1979, 52, № 5, с. 964-970.
13. Глушкова В.Б. Изучение кинетики твердофазовых процессов в системах с тугоплавкими оксидами . – В кн.: Усп. физ. и хим. силикатов. Л.: Наука ,1978, с. 197-222.
14. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
15. Purl I. Phasengleichgewicht in System $BaO-Al_2O_3$ // Roalex Rundschau. – 1960. - № 4. – P. 198-202.
16. Appendino P. Sistema ossido di barioallumina // Ceramurgia. – 1972. –Vol.2, № 1. – P.103-105.
17. Appendino P. Ricerche sul sistema silice – allumina – ossido di bario // Rev. Haut. Temper. Refract. – 1972. - Vol. 9, № 3. – P. 297-299.
18. Appendino P. Recerche sulla zona piu basica del sistema ossido di barioallumina // Annali de chimia (Ital.). – 1971. – Т. 61, № 12. – P. 822-830
19. Сулейменов А.Т. Вяжущие материалы из побочных отходов промышленности. – М.: Стройиздат, 1986. – 195с.
20. Gebner W., Rettel A., Winzcz M. Beitrage zun chemic der Tannerdzemente // Silikattechnik. – 1977. - № 8. – P. 232-234.
21. Будников П.П. Синтез монобариевого алюмината и некоторые его свойства / Будников П.П., Савельев В.Г. // Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева. – 1961. – Вып. 36. – С. 44-51.
22. Braniski A. Die Eigenschaften der silikatischen BariumZement in Abhangigkeit vom Aufbau ihrer Klinkerminerale // Zement-Kalk-Gips. – 1968.– Bd. 21, № 2. – P.91-98.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						72
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

23. Исследование твердения алюминатов щелочноземельных элементов / Боровкова Л.Б., Бородин Т.И., Мелехина Т.А., Пахомов Е.П. // Цемент. - 1992.- № 1.- С. 18-28.
24. Пахомов Е.П. Исследование твердения алюминатов щелочноземельных элементов / Боровкова Л.Б., Бородин Т.И., Вальяно Г.Е., Мелехина Т.А., // Цемент. - 1992.- № 3.- С. 30-37.
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. Павленко В.И. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов / В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, И.С. Епифановский // Перспективные материалы. – 2006. – №3. – С. 22-24.
28. Денисов А.В. Радиационная стойкость минеральных и полимерных строительных материалов / А.В. Денисов, В.Б. Дубровский, В.Н. Соловьев. – М.: Издательский дом МЭИ, 2012. – 383 с.
29. Черняев А.П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом / А.П. Черняев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 152 с.
30. Петрова Т.М. Радиационная стойкость шлакощелочных бетонов / Т.М. Петрова, Н.П. Чибисов // Сб. научн. тр. СПбГУПС. – СПб: СПбГУПС, 1996. – № 45. – С. 14-18.
31. Вылков В. Получение и свойства бариевых силикатных и алюминатных цементов / В. Вылков // Цемент. – 1996. – № 4. – С. 21-23.
32. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье. – М.: Физматиздат, 1961. – 604 с.
33. ПУЭ-87. Правила устройства электроустановок. – М.: Энергоатомиздат., 1987. – 648 с.
34. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. / В.Г. Батраков. – М.: Технопроект, 1998. – 768 с.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		73

35. Мельник М.Т. Огнеупорные цементы / Мельник М.Т. Илюха Н.Г., Шаповалова Н.Н. Киев: Вища школа. Головное изд-во. 1984.-122с.
36. Брэгг У.Л. Кристаллическая структура минералов / Брэгг У.Л. Кларингбулл Г.Ф.-.- М.: Мир, 1967. – 360с.
37. Павленко В.И. Радиационно-защитный тяжелый бетон на основе железорудного минерального сырья / В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, Д.В. Воронов // Известия ВУЗов. Сер. «Строительство». – 2007. – №4. – С. 40-42.
38. Головина Е.А. Основы радиационного материаловедения / Е.А. Головина, В.Б. Маркин. – Барнаул: АлтГТУ, 2008. – 145 с.
39. Тюльнин В.А. Радиационно-защитный магниезиальный материал / В.А. Тюльнин, Д.В. Тюльнин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – № 9. – С 250-252.
40. Мельник М.Т. Огнеупорные цементы / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, Н.Н. Шаповалова. – К.: Вища школа, 1984. – 121 с.
41. А.с. 4021Р НРБ, МКИ³ С 04 В 7/48. Бариево-кальциев клинкер / В.В. Въялков, Л.И. Христкаева, Л.С. Гигова [и др.] (НРБ) – № 70849; заявл. 26.06.85; опубл. 28.11.86.
42. Петрова Т.М. Радиационноустойчивый бетон на основе шлакощелочных вяжущих / Т.М. Петрова, П.Г. Комохов, Н.П. Чибисов // Цемент. – 1997. – № 1. – С. 33-35.
43. Кутателадзе К.С. Свойства смесей боросодержащего барийсерпентинитового цемента с чугуном порошком / К.С. Кутателадзе // Бетон и железобетон. – 1973. – № 3. – С. 25-28.
44. Федоров К.Н. О применении барийсерпентинитового цемента в защите ядерных реакторов / К.Н. Федоров, И.А. Аримов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Проектирование и строительство». – 1987. – № 1. –С. 3-15.
45. Панченко В.П. Высокоогнеупорный защитный гидратный бетон с химическими добавками / В.П. Панченко, В.И. Петин // Вопросы атомной

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						74
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		

науки и техники. Сер. «Проектирование и строительство». – 1987. – № 1. – С. 29-33.

НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08

46. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров В.В. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.
47. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. – 195 с.
48. Правила устройства электроустановок. – М.: Энергоатомиздат. : ПУЭ-87., 1987. – 648 с.
49. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. : ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. – Введен 01.01.89.
50. Санітарні норми мікроклімату виробничого приміщення. : ДСН 3.3.6.042-99. – К. 2000.
51. Норми визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною і пожежною небезпекою. : НАПБ Б.03.002-2007. – Діє з 01.01.2008.
52. Пожежна безпека об'єктів будівництва : ДБН В.1.1.-7-2002.. – Діє з 01.01.2003.
53. Природне та штучне освітлення. : ДБН В.2.5-28-2006. – К: М.нбуд, 2006.
54. Справочник по технике безопасности. /Сост. П.А. Долин./ – М.: Энергоатомиздат., 1984. – 824 с.
55. Санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації : ДСН 3.3.6.039-99.. - К. 1999.
56. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку ті інфразвуку.: ДСН 3.3.6.037-99. - К. 1999.
57. Правила захисту від статичної електрики. : НПАОП 0.00-1.29-97. – Діє з 01.01.98.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		75

58. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие технические требования. : ГОСТ 12.1.018-93. ССБТ. – Введен 01.01.94.
59. Пожарная безопасность. Общие требования. : ГОСТ 12.1.004-91*. ССБТ. – Введен 01.07.95.
60. Правила пожежної безпеки в Україні. : НАПБ А. 01.001 – 2004. – Діє з 01.01.2005.
61. Отопление, вентиляция и кондиционирование. : СНиП 2.04.05-91* У. – М: Стройиздат., 1992.
62. Санітарні норми проектування промислових підприємств. : ДНАОП 0.03 – 3.01 – 71. – Діє з 01.01.72.
63. ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования. Классификация. : ГОСТ 12.4.011-89. – Введ. 01.01.90.

					НУЦЗУ 2.18-133. СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		76

