

Смірнов Д.О.

<https://orcid.org/0009-0003-7601-525X>

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Ушаков Д.Р.

<https://orcid.org/0000-0002-7272-0862>

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ФОРМУВАННЯ ЦЕМЕНТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ АЛЮМІНАТІВ І ЦИРКОНАТІВ БАРІЮ

Розробка вогнетривких будівельних матеріалів передбачає створення відповідних в'язучих, що поєднують гідравлічну активність з високою термостійкістю і хімічною стабільністю. Хоча окремі дослідження присвячені двокомпонентним системам $BaO-Al_2O_3$ і $BaO-ZrO_2$, питання формування фазового складу і механізмів гідратації алюмоцирконобарієвих цементів у трикомпонентній системі $BaO-Al_2O_3-ZrO_2$ залишається відкритим. Роль основних мінеральних фаз, умови їх появи і вплив на структуру і властивості цементного каменю недостатньо зрозумілі. Тому є необхідність у розгляді теоретичних аспектів процесів фазаутворення і гідратації в системах алюмоцирконобарієвих цементів. Мета дослідження – теоретичне обґрунтування формування алюмоцирконобарієвих цементів у системі $BaO-Al_2O_3-ZrO_2$ та визначення впливу основних фаз на фізико-хімічні властивості матеріалу. Досліджено фазовий склад системи, утворення алюмінатів і цирконатів барію – їх кристалічні характеристики, морфологія і густина. Розглянуто механізми гідратації, утворення гідроалюмінатів барію та гелеподібних продуктів гідратації, а також вплив цирконатних і силікатних фаз на стабілізацію мікроструктури цементного каменю. Виявлено, що моноалюмінат барію визначає ранню міцність цементу завдяки високій гідравлічній активності, а цирконат барію – термостійкість і стабільність структури при високих температурах. Виявлено утворення комплексної багатокомпонентної матриці з гідроалюмінатів, гідросилікатів барію та гідроксидів цирконію і алюмінію, що сприяє високій щільності, механічній міцності і вогнетривкості матеріалу. Результати узагальнюють сучасні дані щодо фазаутворення, механізмів гідратації та впливу складу на експлуатаційні властивості алюмоцирконобарієвих цементів. Встановлені оптимальні співвідношення алюмінатних і цирконатних фаз, які забезпечують комбінацію гідравлічної активності і високої термостійкості цих матеріалів, зроблених перспективними для виготовлення жаростійких бетонів, футеровок теплообмінної техніки та інших високотемпературних конструкцій.

Ключові слова: алюмоцирконобарієві цементи, моноалюмінат барію, моноцирконобарію, гідроалюмінати барію, гідратація, термостійкість, фазовий склад, радіаційно стійкі матеріали, вогнетривкі матеріали.

Постановка проблеми. Цементні матеріали із заданими функціональними властивостями є окремою тематикою сучасного матеріалознавства. Традиційні цементні системи на основі портландцементу не завжди забезпечують потрібної хімічної стійкості, термостійкості та стабільності структури при агресивних чи високотемпературних умовах [1–3]. Це підштовхує до пошуку альтернативних в'язучих систем, здатних до формування стабільної мікроструктури і до забезпечення довговічності.

Серед перспективних неорганічних сполук особливу увагу привертають алюмінати і цирконати лужноземельних металів, зокрема барію, які вирізняються високою термічною стабільністю, значною хімічною інертністю і здатністю до утворення кристалічних фаз зі стабільною кристалічною решіткою [4; 5]. Комбінація алюмінатних і цирконатних компонентів у складі цементних систем може впливати на процеси гідратації, фазаутворення та структуроутворення матеріалу й таким чином визначати



фізико-механічні та експлуатаційні характеристики цементних систем [6; 7].

Незважаючи на те, що є дослідження, що зосереджені на окремих сполуках барію в кераміці чи вогнетривких матеріалах, питання формування цементних систем на основі алюмінатів і цирконатів барію поки що достатньо не вивчені. В науковій літературі мало уваги приділяється закономірностям взаємодії таких сполук у в'язучих композиціях, умовам утворення стабільних фаз та впливу мінералогічного складу на процеси тверднення цементу та формування його структури [8; 9].

Недостатня систематизація теоретичних уявлень про механізми формування таких цементних систем ще більше ускладнює можливості їх властивостей і стримує розробку нових композиційних матеріалів із заданими характеристиками [10; 11]. Тому є необхідність у узагальненні і аналізі теоретичних підходів до формування цементних систем на основі алюмінатів і цирконатів барію, що дозволить окреслити основні напрямки фазоутворення, структуроутворення і стабілізації їхніх властивостей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження цементних систем на основі алюмінатів і цирконатів барію лежать на стику кількох галузей матеріалознавства: хімії високоалюмінатних цементів, термодинаміки оксидних систем і технології вогнетривких бетонів [1; 12]. У літературі загалом описуються фазові склади систем $BaO-Al_2O_3-ZrO_2$, їхня гідратаційна активність і застосування для отримання матеріалів із підвищеною термостійкістю і радіаційною стійкістю.

Однією з головних проблем є вивчення ролі барію в одержанні цементів і склокристалічних матеріалів. Внесення барієвих сполук у силікатні і боросилікатні системи підвищує їхню щільність і здатність поглинати іонізуюче випромінювання, що розширює коло застосувань таких складів для захисних конструкцій [2]. Подібні властивості мають барієві цементні і бетони, що використовуються як конструкційні і радіаційно-захисні матеріали у збірках [3]. Виявлено також, що іони барію можуть впливати на процеси зв'язування хлоридів у цементній матриці, модифікуючи механізми утворення гідратних фаз і збільшуючи довговічність матеріалу [10; 13].

Інші дослідження пов'язані з заміною барієм алюмінатів у вогнетривких цементах [14; 15]. У дослідженні Н. Халіла показано, що цементні системи на основі барій-алюмінатних і барій-цирконатних фаз утворюють сталі структури, стійкі до високих температур і агресивних металургій-

них середовищ, що дозволяє використовувати їх у футеруванні теплових агрегатів сталеплавильної промисловості [7]. Заходи щодо властивостей вогнетривких бетонів свідчать, що композиції з великим вмістом оксидів алюмінію і цирконію характеризуються високою термічною стабільністю, малою повзучістю і збереженням міцності при температурах, що перевищують $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [4]. Подібні підходи реалізуються також у розробці цирконійвмісних в'язучих речовин, які забезпечують одержання термостійких бетонів з покращеною стабільністю структури [16].

Важливість термодинаміки оксидних систем, які включають BaO і Al_2O_3 , для розуміння формування цементних систем. Вивчення термодинаміки системи $BaO-Al_2O_3$ дозволило виявити стабільні алюмінатні фази, що визначають фазовий склад і температурні межі існування матеріалів на їх основі [17].

У результаті виконаних розрахунків для складних $(Mg, Ca, Sr, Ba)O-Al_2O_3-Cr_2O_3$ систем було уточнено порядки величин та умови спільного існування стабільних фаз, а також визначено області складів, які є оптимальними для розвитку сучасних вогнетривких матеріалів [8]. Подібні результати створюють теоретичну базу для передбачення фазового складу цементних систем з введенням цирконію та інших модифікуючих компонентів.

Властивості композицій на основі оксидів алюмінію і цирконію значною мірою залежать від мікроструктури матеріалу і рівня внутрішніх напружень. Відомо, що розвиток композитів $Al_2O_3-ZrO_2$ визначається технологією їх синтезу і формування структури і має вирішальне значення їх міцність і стабільність [9]. Аналогічні закономірності можна спостерігати в цементних системах, де взаємодія алюмінатних і цирконатних фаз визначає формування щільної кристалічної матриці.

Перспективним напрямком є також використання барійвмісних відходів як активних компонентів цементних композицій. Так, доведено, що барієвий шлак може бути використаний як добавка до лужно-активованих цементів, сприяючи формуванню стабільних гідратних фаз і підвищенню механічних характеристик матеріалу [6]. Питання реакційної здатності мінеральних компонентів цементних систем розглядається також у роботах, присвячених розробці методів для прискореної оцінки пуцоланової активності та гідратаційних процесів [5], а також у дослідженнях, присвячених визначенню реакційної здатності склобою в цементних композиціях [1].

Суттєвий інтерес в контексті барійвмісних цементних систем представляють дослідження О. Миргорода, Г. Шабанової та інших авторів, в яких запропоновані підходи до планування експериментів при розробці алюмінатних цементів з барійвмісними компонентами для вогнетривких бетонів [12]. Подальші дослідження цих авторів присвячені оптимізації складу вогнетривких цементів з використанням техногенних відходів хімічної промисловості, що дозволяє поєднати високі експлуатаційні властивості матеріалу із забезпеченням ресурсоефективності [14].

В деяких дослідженнях системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ показана також можливість стабілізації структури цементу за рахунок введення іонів Ba^{2+} , Cu^{2+} або Bi^{3+} , які змінюють характер гідратації і впливають на формування кристалічних фаз [11]. Такі підходи показують потенціал регулювання структури і властивостей в'язучих матеріалів за рахунок модифікації їх хімічного складу.

В загальному можна підкреслити, що вивчення фахової літератури дає підстави стверджувати, що цементні системи на основі алюмінатів і цирконатів барію відзначаються високою термічною стійкістю, радіаційно-захисними властивостями та здатністю формувати щільні кристалічні структури. Водночас питання про механізми кристалізаційних перетворень в системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ і взаємодії алюмінат- і цирконат-компонентів у процесах гідратації залишаються відкритими. Саме ці проблеми є напрямками досліджень з метою створення нових вогнетривких цементних систем із заданими властивостями.

Постановка завдання. Метою роботи є представлення теоретичного обґрунтування закономірностей формування цементних систем у трикомпонентній системі $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, визначення фазового складу алюмоцирконобарієвих цементів і встановлення ролі основних алюмінатних і цирконатних фаз барію у процесах гідратації і формуванні структури цементного каменю.

Виклад основного матеріалу. Алюмоцирконобарієві цементні є однією з різновидів спеціалізованих цементів, спосіб одержання та фізико-хімічні властивості яких визначаються комплексом фаз на основі барію, алюмінію та цирконію. Основу таких систем становлять алюмінати і цирконати барію, які утворюються під час високотемпературного спікання відповідних оксидних або карбонатних сумішей. Інтерес до подібних систем викликаний їх стабільністю при високих температурах, здатністю формувати щільну кристалічну структуру та підвищеною

хімічною стійкістю порівняно із звичайними алюмінатними цементами.

В'язучі властивості алюмоцирконобарієвих цементів залежать від фазового складу системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ і дисперсності компонентів, що утворюються протягом синтезу. Найбільший інтерес у промисловості для отримання алюмоцирконобарієвих представляє область цієї системи, де утворюються моноалюмінатбарій ($\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) і моноцирконат барію (BaZrO_3). Перший характеризується високою гідравлічною активністю, а другий – високою вогнетривкістю і стабільністю при підвищених температурах. Поєднання цих двох фаз може дати цементні розчини, які тверднуть у водному середовищі та можуть витримувати високі температури.

Складові, розташовані поза зоною існування даних фаз, практично не мають в'язучих властивостей. Їх можна використовувати як сировину для виготовлення вогнетривів або як наповнювач вогнетривких бетонів. У цих випадках вони більш цінні за своїх термостійких та хімічно інертних властивостей, а не за можливістю твердіння у воді.

Для отримання цементних розчинів з високою гідравлічною активністю і термостійкістю (приблизно до 2273 К і вище), найкраще використовувати склади із збалансованим співвідношенням алюмінатної та цирконатної частин. Такі розчини мають кілька переваг. Вони формують систему мінералів з досить високою реакційною здатністю у воді. Цементні розчини мають високу температуру плавлення, що визначає термостійкість матеріалу. У них немає вільного ZrO_2 , який не бажаний через можливі поліморфні перетворення, що супроводжуються оборотними об'ємними змінами і можуть викликати тріщини. Крім того, при оптимальному складі мінімізується кількість фаз, які негативно впливають на міцність і термостійкість цементу. Алюмоцирконобарієвий цемент належить до найбільш швидко тверднучих в'язучих матеріалів. При гідратації він дає інтенсивне утворення гідроалюмінатів барію та гелевидних продуктів гідратації, що і обумовлює формування щільної структури цементного каменю. Дослідження сучасних цирконійвмісних алюмінатних цементів показують, що включення цирконієвих фаз сприяє стабілізації структури гідратів і покращує жаростійкість цементних композицій, що особливо важливо для застосування у вогнетривких бетонних системах і високотемпературних конструкційних матеріалах.

При виробництві алюмоцирконобарієвого цементу часто використовують цирконієву руду,

яка містить багато кремнезему. У таких випадках поряд з алюмінатами і цирконатами барію можуть утворюватися силікати барію. Їх наявність змінює фазовий склад цементу і може впливати на кінетику гідратації і термостійкість матеріалу. При контрольованому вмісті ці фази не погіршують властивостей цементу і навіть можуть сприяти формуванню більш щільної структури при високотемпературному твердінні.

Особливістю алюмоцирконобарієвих цементів є їх підвищена гідравлічна активність (особливо у вологих умовах твердіння). В даному випадку цирконат барію також приймає участь у формуванні гелевидних продуктів гідратації, які і ущільнюють поверхню цементного каменю і сприяють збільшенню його механічних властивостей. Алюмоцирконобарієві цементи є гідравлічними в'язучими матеріалами і мають високу термостійкість, їх можна використовувати у жаростійких бетонах, футеровках теплової техніки і конструкцій, що працюють при підвищених температурах (табл. 1).

Відхилення значень вогнетривкості, представлених у табл. 1 не перевищують 30 К. Це підтверджує термічну стійкість системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Алюмінати барію можуть утворюватися як у результаті плавлення суміші оксидів, так і внаслідок реакції твердою фазою при спіканні. З точки зору отримання клінкеру для цементу більш доцільним є саме твердою фазою, оскільки це дозволяє краще контролювати співвідношення фаз та отримувати необхідні мінеральні компоненти за відсутності повного плавлення системи.

Найбільш важливими алюмінатами барію є кілька стехіометричних сполук, які відрізняються співвідношенням барію і алюмінію оксидів, а також кристалічною структурою [3].

Моноалюмінат барію ($\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) утворюється при високих температурах та характеризу-

ється більшою розчинністю у воді та відповідною гідратаційною активністю. У цементних системах ця фаза може проявляти гідравлічну активність, оскільки здатна утворювати гідратовані алюмінатні сполуки барію. Температура плавлення моноалюмінату барію складає більше 2000 К, що свідчить про його стабільність при високих температурах.

Трибарієвий алюмінат ($3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) містить найбільший вміст оксиду барію серед алюмінатів і належить до найбільш основних фаз системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$. Для нього характерні швидке схоплювання і висока первинна міцність при гідратації, через що ця фаза вважається однією з ключових для розвитку ранньої міцності алюмоцирконобарієвих цементів. Температура плавлення цієї сполуки знаходиться в межах від 1783 до 1940 К.

Ще однією стабільною фазою в системі є гексаалюмінат барію ($\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ або $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$). Він утворюється за великого надлишку алюмінію і характеризується високою температурою плавлення і стабільністю. У порівнянні з більш основними алюмінатами, ця фаза практично не володіє гідравлічними властивостями і виконує переважно роль термостійкого структурного компонента. Завдяки шаруватій будові гексаалюмінат барію має високу вогнетривкість і стабільність при високих температурах [7].

Цирконати барію утворюються в системі BaO-ZrO_2 і грають важливу роль у формуванні термічної та хімічної стійкості матеріалів. Найбільш відомими є моноцирконат (BaZrO_3) та дицирконат барію (Ba_2ZrO_4).

Моноцирконат барію має перовськітоподібну кристалічну структуру та характеризується високою температурою плавлення, що перевищує 2900 К. Ця фаза характеризується високою хімічною інертністю, низькою розчинністю у воді і стабільністю при нагріванні. Завдяки цим властивостям вона широко вивчається як компонент вогнетрив-

Таблиця 1

Значення вогнетривкості складів системи $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

№ складу	BaO, % мас.	Al ₂ O ₃ , % мас.	ZrO ₂ , % мас.	Вогнетривкість розрахункова, К	Вогнетривкість експериментальна, К	Відхилення, %
1	60	10	30	2533	2523	0,40%
2	56	8	36	2643	2673	-1,12%
3	58	20	22	2293	2323	-1,29%
4	50	25	25	2253	2253	0,00%
5	25	50	25	2073	2073	0,00%
6	25	25	50	2203	2203	0,00%
7	29	59	12	2093	2073	0,96%
8	10	60	30	2093	2093	0,00%
9	10	40	50	2073	2093	-0,96%

Джерело: систематизовано на основі [4; 7].

ких матеріалів, електрокераміки та стабільних оксидних систем. В цементних композиціях цирконат барію може виступати як структуроутворююча та стабілізуюча фаза, що збільшує стійкість матеріалу до високих температур і агресивних середовищ.

Дидирконат барію менш стабільний у вологому середовищі. Він може піддаватися гідролізу, при чому частина структури руйнується, особливо у разі підвищених температур. Тому ця фаза розглядається як така, що є менш стабільною у вологому середовищі.

У системі $BaO-Al_2O_3-ZrO_2$ фазоутворення відбувається внаслідок складних реакцій оксидів, які входять до складу клінкеру. Велика частина досліджень присвячена опису бінарних систем $BaO-Al_2O_3$, $BaO-ZrO_2$ і $Al_2O_3-ZrO_2$, і їх фазовим діаграмам. Вони дозволяють визначити температурні області стабільності основних мінеральних фаз, умови їх появи і переходів між фазами.

У трикомпонентній системі $BaO-Al_2O_3-ZrO_2$ можливе формування комплексу фаз, що включає різні алюмінати та цирконати барію, а також тверді розчини на їх основі. Взаємодія цих сполук під час спікання визначає мікроструктуру клінкеру і подальші процеси гідратації цементу. Наявність цирконатних фаз може сприяти стабілізації структури матеріалу, зменшенню термічних деформацій і збільшенню довговічності цементного каменю.

Сучасні дослідження свідчать, що додавання цирконію в барієві алюмінатні системи може покращувати їх термічну стабільність, зменшувати швидкість фазових переходів при нагріванні і збільшувати стійкість до корозії. Тому алюмоцирконобарієві цементні розглядаються як перспективні матеріали для виготовлення спеціальних вогнетривких і термостійких композицій, які можуть застосовуватися в умовах високих температур, агресивних газових середовищ і значних

термомеханічних навантажень (табл. 2).

Алюмоцирконобарієві цементні є різновидом швидкотвердіючих цементів, що набирають міцність при тиску близько 50 МПа вже через добу та 80 МПа через тиждень після замішування. Температура вогнетривкості цементу коливається в межах 2093–2323 К, залежно від співвідношення компонентів, основними фазами є моноалюмінат барію ($BaO \cdot Al_2O_3$) і моноцирконобарієвий алюмінат ($BaZrO_3$). У певних умовах можуть з'являтися трибарієвий алюмінат ($3BaO \cdot Al_2O_3$), проте його кристалічна структура нестабільна і відсутня міжзернова міцність, тому в алюмоцирконобарієвому цементі небажана присутність пентабарієвого алюмінату ($5BaO \cdot Al_2O_3$).

Гідратація моноалюмінату барію може давати різні гідрати, зокрема: $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$), $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$), $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4H_2O$), $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$), $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$ ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$), B_2AH_5 ($2BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5H_2O$), що мають важливе значення для механічних властивостей цементу. З часом вони можуть трансформуватися в більш стабільний $3BaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ з виділенням гелю $Al(OH)_3$. Спершу виділяється багато гелю, потім формуються кристалогідрати $3BaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$. У підсумку продуктами гідратації є гель гідроксиду алюмінію і $3BaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Діаграма стану системи $BaO-Al_2O_3-H_2O$ при 303 К свідчить, що при концентраціях BaO до 52% і Al_2O_3 до 2,8% стабільним є гіббсит, а при концентраціях BaO від 52,9 до 55,5% і Al_2O_3 до 2,7% – $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. У вузькому діапазоні можливе утворення $2BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5H_2O$ і $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4H_2O$.

Схема гідратаційних перетворень алюмоцирконобарієвого цементу включає наступні стадії:

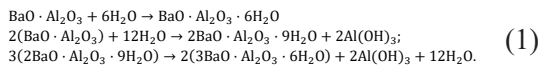
1. Гідратація моноалюмінату барію ($BaO \cdot Al_2O_3$):

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики алюмінів і цирконатів барію

Сполука	Формула	Кристалічна система	Морфологія (габітус) кристалів	Густина, г/см ³	Показники заломлення світла
Алюмінати барію					
Барій алюмінат	$3BaO \cdot Al_2O_3$	гексагональна, псевдокубічна	волокнисті, табличчасті кристали	4,54	$n = 1,735$
Барій моноалюмінат	$BaO \cdot Al_2O_3$	-	-	3,99	$n = 1,683$
Барій гексаалюмінат	$6BaO \cdot Al_2O_3$	гексагональна	пластинчасті кристали	3,69	$n\alpha = 1,730$; $n\beta = 1,724$
Цирконати барію					
Барій цирконат	$BaO \cdot ZrO_2$	кубічна	ізометричні кристали	6,24	$n \approx 2,15$
Дибарій цирконат	$2BaO \cdot ZrO_2$	ромбічна	призматичні кристали	5,98	-

Джерело: систематизовано на основі [3; 4; 7; 17].

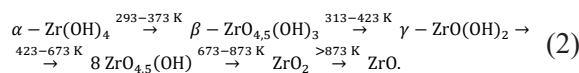


Особливості: утворюються метастабільні гідратні сполуки, які з часом можуть переходити у стабільніші форми.

Гідратація цирконату барію в звичайних умовах дуже повільна, з утворенням $\text{Zr}(\text{OH})_4$ і $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Остаточні продукти гідратації не містять останнього через карбонізацію у присутності CO_2 .

Гелеподібний гідроксид цирконію на стадії «старіння» частково дегідратується і утворюється стабільніша і міцніша структура цементу. Залежно від умов і тривалості «старіння», гідроксид цирконію може знаходитись у чотирьох різних формах α -, β -, γ - і δ - що відрізняються за структурою чотиричленного циклу Zr, реакційною здатністю і фізико-хімічними властивостями і допомагає сформувати щільнішу і стійкішу мікроструктуру цементу.

Процес перетворення цирконію гідроксиду, в залежності від температури, протікає згідно реакції [8]:



Механізм формування твердого цементного каменю включає утворення первинного гелю ($\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Zr}(\text{OH})_4$) та формування кристалогідратів $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Постійне ущільнення та дегідратація гелю цирконію є ключовим для стабілізації структури та формування щільної мікроструктури з високою міцністю та вогнетривкістю.

Структури гідроксиду цирконію різних модифікацій відрізняються видами містків, що з'єднують атоми цирконію. В α -модифікації атоми цирконію пов'язані подвійними гідроксильними містками, у β -модифікації спостерігається чергування подвійних гідроксильних і кисневих містків. У γ -модифікації атоми цирконію з'єднані лише кисневими містками, а δ -модифікація характеризується циклічними структурами з кисневими зв'язками [9].

Хімічна активність гідроксиду цирконію знижується у напрямку від α - до δ -модифікації, що пов'язано з можливістю доступу атомів цирконію для реакції. У продуктах гідратації алюмоцирконобарієвого цементу, ймовірно, формуються переважно α - та β -гідроксусірконій, які і обумовлюють гідравлічну активність цементу. Імовірність утворення γ - та δ -гідроксусірконію низька, оскільки для їх появи необхідні підвищені температури понад 313 К.

Гідратація алюмоцирконобарієвого цементу протікає за тим же механізмом, що і гідратація основних мінералів $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ і BaZrO_3 , але зна-

чно повільніше, ніж гідратація чистого $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Аналіз вмісту елементів у розчині під час гідратації показує, що швидкість і ступінь розчинення алюмоцирконобарієвого цементу в основному залежать від розчинення моноалюмінату барію. Молярне співвідношення $\text{BaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ у розчині, що гідратується, близько одиниці, що свідчить про формування гідроалюмінатів барію складу $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Результати розчинності та калориметрії показують, що наявність цирконату барію уповільнює швидкість гідратації, що сприяє підвищенню міцності цементного каменю [5].

Аналіз у світловому мікроскопі свідчить, що гідроалюмінати барію утворюються у вигляді дрібних кристалів, ясно світловідбиваючих (показник заломлення $n \approx 1,54$), характерних для $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Основною частиною продуктів гідратації є гелева фаза, що складається з гідроалюмінатів барію, гідроксиду алюмінію і гідроксиду цирконію. Гідроксид цирконію створює тонкий шар на поверхні зерен BaZrO_3 , що і обумовлює додаткову міцність структури.

Гідроксид цирконію у продуктах гідратації алюмоцирконобарієвого цементу можна досить чітко виявити за допомогою диференціального термічного аналізу. В кінці гідратації цементів, що містять BaZrO_3 , можна спостерігати екзотермічний ефект біля 623 К, що відповідає кристалізації гелеподібного гідроксиду цирконію, особливо після тривалого дозрівання цементу.

Міцність цементного каменю, який пропадає при гідратації алюмоцирконобарієвого цементу, залежить від складу і структури продуктів гідратації. Основними фазами, що утворюються в процесі твердіння і надають механічну міцність матеріалу, є гідроалюмінати барію типу $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а також гелеподібні і кристалічні продукти гідратації – гідроксид цирконію $\text{Zr}(\text{OH})_4$ і гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Сукупність цих сполук формує просторово зв'язану мікроструктуру цементного каменю, яка визначає його механічні властивості, густину і стійкість до впливу зовнішнього середовища.

При алюмоцирконобарієвому цементі, що містить силікатні фази барію, зокрема сполуку $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$, процес гідратації супроводжується утворенням більш широкого спектра гідратних новоутворень. Окрім гідроалюмінатів барію формуються гідросилікати барію, а також гідроксиди цирконію і алюмінію. Така багатоконпонентна система продуктів гідратації сприяє формуванню більш щільної і структурно стабільної матриці цементного каменю [5; 7].

Гідратація моноалюмінату барію, що входить у алюмоцирконобарієвий цемент, супроводжується

швидким розчиненням мінеральної фази і утворенням гідроалюмінатів різного ступеня гідратації. Ці процеси забезпечують інтенсивний початковий розвиток міцності цементного каменю.

Силікат барію $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ також активно залучається до гідратаційних процесів. Його реакція з водою є досить інтенсивною з утворенням гіросилікатів барію і гідроксиду барію. Гідратні новоутворення з'являються майже відразу після замісу цементу водою. Вже впродовж першої доби твердіння можна побачити утворення добре окристалізованих фаз у вигляді гексагональних призм або їх скупчень. Такі кристали мають індекси заломлення близько $n\approx 1,548$ та $n\approx 1,542$ відповідно, що відповідає гідратній сполуці $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В процесі подальшого твердіння й тривалої гідратації, яка може продовжуватись і понад місяць, мікроструктура гідратованих зразків зазнає додаткових змін. В системі можуть з'являтися нові кристалічні фази гідроксиду барію, наприклад $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Такі процеси можуть бути пов'язані із перебудовою мікроструктури цементного каменю і частковим пере кристалізацією раніше утворених гідратів.

В цілому поєднання гідроалюмінатних, гіросилікатних і цирконійвмісних гелеподібних фаз в продуктах гідратації алюмоцирконобарієвого цементу формує складну багатокомпонентну структуру. Саме така структура визначає високу міцність на початковому етапі гідратації, стабільність при підвищених температурах і добру термостійкість матеріалу, важливі властивості для жаростійких бетонів і вогнетривких композитних матеріалів.

Висновки. Дослідження теоретичних основ формування цементних систем у трикомпонентній системі $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ показало, що їхні властивості залежно від співвідношення алю-

мінатних та цирконатних компонентів. Основні мінеральні фази, які визначають гідравлічні властивості алюмоцирконобарієвих цементів, це моноалюмінат барію ($\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) та моноцирконат барію (BaZrO_3). Моноалюмінат барію характеризується високою гідратаційною активністю і визначає інтенсивний початковий розвиток міцності, а цирконат барію виконує переважно стабілізуючу роль, підвищуючи термічну та хімічну стійкість матеріалу.

Показано, що при гідратації алюмоцирконобарієвих цементів утворюються гідроалюмінати барію різного ступеня гідратації, а також гелеподібні продукти гідратації – гідроксид алюмінію та гідроксид цирконію. Сукупність цих фаз формує щільну просторово зв'язану мікроструктуру цементного каменю, що забезпечує високу ранню міцність, низьку пористість та стабільність при підвищених температурах. Наявність цирконатних фаз уповільнює швидкість гідратації, сприяючи більш рівномірному формуванню структури та збільшенню довговічності матеріалу.

Визначено, що оптимальні склади алюмоцирконобарієвих цементів формуються у області системи $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$, де одночасно присутні алюмінатні та цирконатні фази барію. За таких умов забезпечується поєднання гідравлічної активності цементу з високою вогнетривкістю та термостійкістю, що дозволяє використовувати ці матеріали у вогнетривких бетонах, футеровках теплових агрегатів та інших високотемпературних конструкціях.

Отримані узагальнення підтверджують перспективність алюмоцирконобарієвих цементів як спеціальних в'язких матеріалів для створення термостійких композицій і можуть послужити основою для подальшого вдосконалення їх складу та технології синтезу.

Список літератури:

1. Ajadi M. O. Characterization of cullet hardened reactivity in cementitious compositions. *LAUTECH Journal of Civil and Environmental Studies*. 2024. Vol. 13, № 1. <https://doi.org/10.36108/laujoces/4202.31.0150>
2. Al Huwayz M., Basha B., Alalawi A., Alrowaili Z. A., Sriwunkum C., Alsaiani N. S., Al-Buriah M. S. Influence of BaO addition on gamma attenuation and radiation shielding performance of $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{ZrO}_2$ glasses. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 2024. Vol. 17, № 4. Article 101119. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2024.101119>
3. Shabanova H. N., Korohodska A. N., Kustov M. V., Khrystych E. V., Lohvinkov S. M., Ivashchenko M. Y., Taraduda D. V. Barium-containing cement and concrete for protection against electromagnetic radiation. *Functional Materials*. 2021. Vol. 28, № 2. <https://doi.org/10.15407/fm28.02.323>
4. ElKhatib L. W., Khatib J., Assaad J. J., Elkordi A., Ghanem H. Refractory concrete properties – a review. *Infrastructures*. 2024. Vol. 9, № 8. Article 137. <https://doi.org/10.3390/infrastructures9080137>
5. Seraj S., Juenger M. C. G. Evaluation of an accelerated characterization method for pozzolanic reactivity. In: *SP-312: Novel Characterization Techniques and Advanced Cementitious Materials: Tribute to James J. Beaudoin*. American Concrete Institute. 2016. Vol. 312. P. 1–16. <https://doi.org/10.14359/51689364>
6. Huang X., Xin C., Li J.-S., Wang P., Liao S., Poon C. S., Xue Q. Using hazardous barium slag as a novel admixture for alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Composites*. 2022. Vol. 125. Article 104332. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104332>

7. Khalil N. M. Refractory concrete based on barium aluminate–barium zirconate cements for steel-making industries. *Ceramics International*. 2005. Vol. 31, № 7. P. 937–943. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.09.020>
8. Korohodska A. N., Shabanova G. N., Logvinkov S. M., Khrystych O. V., Volobuev M. M. Calculation of eutectics temperatures and compositions of multicomponent sections of the system (Mg, Ca, Sr, Ba) O–Al₂O₃–Cr₂O₃. *Scientific Research on Refractories and Technical Ceramics*. 2021. № 121. P. 94–102. <https://doi.org/10.35857/2663-3566.121.10>
9. Li H.-Y., Zhang L., Liu X.-G., Wan D., Bao Y. Effects of residual stress on the flexural strength and microstructure of Al₂O₃–ZrO₂ composites fabricated by different methods. *Journal of Materials Science: Materials in Engineering*. 2025. Vol. 20, № 1. <https://doi.org/10.1186/s40712-025-00216-9>
10. Luo Z., Zhi T., Liu X., Yin K., Pan H., Tan H., Feng H. Effect of slowly released barium ions on chloride binding in Portland cement paste. *Construction and Building Materials*. 2023. Vol. 408. Article 133595. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133595>
11. Madej D., Boris R. Synthesis, characterization and hydration analysis of Ba²⁺-, Cu²⁺- or Bi³⁺-doped CaO–Al₂O₃–ZrO₂-based cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019. Vol. 138, № 6. P. 4331–4340. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08142-7>
12. Myrgorod O., Shabanova G., Ruban A., Shvedun V. Experiment planning for prospective use of barium-containing alumina cement for refractory concrete making. *Materials Science Forum*. 2021. Vol. 1038. P. 330–335. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.330>
13. Prasad Kumara P. A. A. S., Cooper P. R., Cathro P., Gould M., Dias G., Ratnayake J. Bioceramics in endodontics: limitations and future innovations – a review. *Dentistry Journal*. 2025. Vol. 13, № 4. Article 157. <https://doi.org/10.3390/dj13040157>
14. Shabanova H. M., Korohodska A. M., Hamova O. O., Levadna S. V. Optimizing the compositions of refractory cements produced using the waste of chemical industry. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022. № 5. P. 115–121. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-144-5-115-121>
15. Supornpun N., Oster M., Phasuk K., Chu T.-M. G. Effects of shade and thickness on the translucency parameter of anatomic-contour zirconia, transmitted light intensity, and degree of conversion of the resin cement. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2021. Vol. 129(1). P. 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2021.04.019>
16. Taranenkova V. V., Shabanova H. M., Pitak Y. M., Sharapov M. I., Kapustyak A. Y. Using zirconium-containing binders for obtaining refractory concretes. *Scientific Research on Refractories and Technical Ceramics*. 2023. № 122–123. P. 49–54. <https://doi.org/10.35857/2663-3566.122-123.05>
17. Tyurnina N. G., Lopatin S. I., Balabanova E. A., Shugurov S. M., Tyurnina Z. G., Polyakova I. G. Thermodynamic properties of the BaO–Al₂O₃ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 969. Article 172266. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172266>

Smirnov D.O., Ushakov D.R. THEORETICAL ASPECTS OF FORMATION OF CEMENT SYSTEMS BASED ON BARIUM ALUMINATES AND ZIRCONATES

The development of refractory building materials involves the creation of appropriate binders that combine hydraulic activity with high thermal resistance and chemical stability. Although some studies are devoted to the two-component systems BaO–Al₂O₃ and BaO–ZrO₂, the question of the formation of the phase composition and hydration mechanisms of aluminium-zirconium-barium cements in the three-component system BaO–Al₂O₃–ZrO₂ remains open. The role of the main mineral phases, the conditions for their appearance and the influence on the structure and properties of cement stone are not sufficiently understood. Therefore, there is a need to consider theoretical aspects of the processes of phase formation and hydration in aluminium-zirconium-barium cement systems. The purpose of the study is to theoretically substantiate the formation of aluminium-zirconium-barium cements in the BaO–Al₂O₃–ZrO₂ system and determine the influence of the main phases on the physicochemical properties of the material. The phase composition of the system, the formation of aluminates and barium zirconates – their crystalline characteristics, morphology and density were investigated. The mechanisms of hydration, the formation of barium hydroaluminates and gel-like hydration products, as well as the influence of zirconate and silicate phases on the stabilization of the microstructure of cement stone were considered. It was found that barium monoaluminate determines the early strength of the cement due to its high hydraulic activity, and barium zirconate – heat resistance and stability of the structure at high temperatures. The formation of a complex multicomponent matrix of hydroaluminates, barium hydrosilicates and zirconium and aluminium hydroxides was revealed, which contributes to the high density, mechanical strength and refractoriness of the material. The results summarize current data on phase formation, hydration mechanisms and the influence of composition on the performance properties of aluminium-zirconate-barium cements. The optimal ratios of aluminate and zirconate phases have been established, which provide a combination of hydraulic activity and high thermal stability of these materials, making them promise to produce heat-resistant concretes, linings of heat exchange equipment and other high-temperature structures.

Keywords: aluminium-zirconate-barium cements, barium monoaluminate, barium monozirconate, barium hydroaluminates, hydration, thermal stability, phase composition, radiation-resistant materials, refractory materials.

Дата першого надходження статті до видання: 17.03.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 16.04.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті: 19.05.2026