

DOI: 10.12737/article_590878fae15c39.44971100

Яшкина С.Ю., аспирант,
Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КЕРАМИЧЕСКИЕ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СОСТАВА С ДОБАВКОЙ ОКСИДА ВИСМУТА*

tsk_bgtu@mail.ru

В данной статье представлена технология получения новых радиационно-защитных керамических материалов на основе высокоглиноземистого вяжущего и заполнителя, оксида висмута. Синтез вяжущего осуществлялся по хорошо зарекомендовавшим себя принципам получения керамобетонов на основе искусственных керамических вяжущих (ИКВ). Представлены результаты испытания опытных образцов, выявлены оптимальные условия получения и соотношения компонентов, обеспечивающие высокие физико-механические и радиационно-защитные свойства материала. Отработаны технологические приемы создания керамических композитов с плотностью от 2800 до 5550 кг/м³.

Ключевые слова: искусственные керамические вяжущие, оксид висмута, керамические композиционные материалы, радиационно-защитные материалы, гамма-излучение, линейный коэффициент ослабления.

Введение. Современный период развития общества характеризуется необычайно быстрым прогрессом техники и технологии. Возрастает интенсивность использования технологических агрегатов, оборудования и аппаратов, неуклонно повышаются рабочие температуры, все более разнообразными и сложными становятся механические нагрузки и рабочие среды, в условиях которых должны длительно работать материалы.

Важное значение имеют и материалы и композиты, обладающие высокими радиационно-защитными и конструкционными свойствами, а также стойкостью к воздействию различных агрессивных сред при высоких температурах. Одними из перспективных материалов, для данных целей, являются керамические композиты с заданным спектром исходных свойств, которые могут быть дополнительно изменены в зависимости от предназначения и условий службы, а так же с функцией активной (селективной защиты). Так доказана эффективность применения при излучениях повышенной мощности неорганических композитов на основе оксидов тяжелых металлов в сочетании с алюмосиликатной матрицей. При этом необходимым условием является знание особенностей структуры таких композитов, физико-механических свойств при различных условиях [1–5].

В связи с вышеизложенным целью данной работы является разработка и исследование композиционных радиационно-защитных керамических материалов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, которые могут найти применение в авиации и космосе, ядерной энергетике, военно-

промышленном комплексе, химической технологии и биотехнологии, медицине и т.д. [6–11]

Методология. Получение искусственного керамического вяжущего (ИКВ) осуществляли методом мокрого помола в шаровой мельнице периодического действия с постадийной догрузкой материала. Реологические свойства суспензии были исследованы на вискозиметре «Reotest-2». Оценка радиационно-защитных характеристик композиционных материалов осуществлялась по следующей методике. Пластины материала (композита) толщиной h располагали между коллимированным источником излучения и коллимированным детектором. Такой эксперимент (и его модель) называется "экспериментом в геометрии узкого пучка" по ГОСТ 25146-82.

Основная часть. Для создания материалов, способных выдерживать механические нагрузки, различного рода излучения подходят композиты на керамической связке. В ходе испытаний было предложено использовать керамическое вяжущее на основе высокоглиноземистого шамота, которые, как показали эксперименты, отличаются повышенной механической прочностью, а также радиационно-защитной способностью [12–15].

Была предпринята попытка использования в качестве модификатора добавки нанодисперсного кремнезема, в качестве заполнителя дополнительно применяли электроплавленный корунд и оксид висмута.

На основе высокоглиноземистого шамота была синтезирована методом мокрого помола ИКВ. Длительность помола составляла 18–20 ч. После помола ИКВ подвергалась стабилизации

путем гравитационного перемешивания в течение 3–4 ч с целью снижения сил межчастичного взаимодействия в системе, улучшения реологических свойств, удаления захваченного при помолке воздуха и усреднения состав во всем объеме суспензии. Полученная ИКВ характеризовалась следующими основными свойствами:

- плотность – 2,45 г/см³;
- относительная влажность – 13,8 %;
- время истечения – 98 сек;
- объемная концентрация твердой фазы – 0,66.

С помощью седиментационного метода был проведен анализ зернового состава твердой фазы ИКВ высокоглиноземистого шамота. Данная суспензия характеризуется полидисперсным

распределением частиц твердой фазы с коэффициентом полидисперсности 9,8–10,0. Средний медианный диаметр частиц составляет 3,1–3,2 мкм, содержание частиц более 0,63 мкм находится в пределах 2,7–2,8 %, а частиц менее 0,1 мкм (100 нм) – 2,6–2,7 %, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 1, а). Суспензия имеет тиксотропно-дилатантный характер течения (разрушение исходной тиксотропной структуры и последующее дилатантное структурообразование). Порошок оксида висмута представляет собой частицы сферической формы размером не более 35 мкм (рис. 1, б).

Были исследованы составы с различным содержанием Bi_2O_3 , которые представлены в табл. 1.

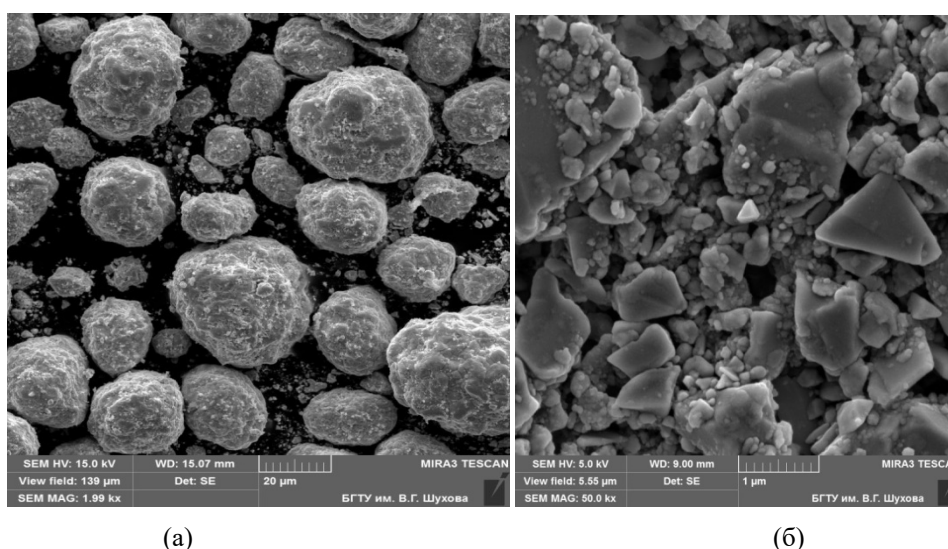


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения суспензии (а) и заполнителя Bi_2O_3 (б)

Таблица 1

Составы радиационно-защитных материалов

№ состава	Содержание компонентов, %		
	ИКВ	Al_2O_3	Bi_2O_3
1	50,0	50,0	–
2	38,5	23,0	38,5
3	19,0	23,0	58,0
4	–	25,0	75,0

Из представленных в табл. 1 составов, методом статического прессования с удельным давлением 100 МПа, были отформованы образцы – балочки (65×15×10 мм). Формовочная влажность составляла 6–7 %, при этом состав 4 доувлажнялся до необходимого значения раствором нанокремнезема марки AS – 40 (зарегистрированная торговая марка «Ludox» компании «GRACE Davison»), которая представляет собой водную коллоидную дисперсию наночастиц двуокиси кремния с диаметром не более 22 нм и влажностью 60 %.

Отформованные образцы подвергались сушке при 100 – 110 °С и обжигу при различных температурах до 1300 °С. После термообработки с помощью рентгенофазового анализа был определен минералогический состав образцов при различных температурах обжига.

При термообработке вплоть до 1300 °С состав №1 (табл. 1) без добавки Bi_2O_3 характеризуется постоянством минералогического состава.

При нагревании образцов с добавкой Bi_2O_3 (составы №2 – 4, табл. 1) в интервале темпера-

тур 100-500 °С все составы также характеризуются минералогическим постоянством, при этом присутствуют фазы муллита, корунда и Bi_2O_3 . При повышении температуры обжига образцов до 600 °С начинается образование силикатов висмута $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ и $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Дальнейшее увеличение температуры обжига до 700 °С приводит к более интенсивному образованию силикатов висмута, о чем свидетельствуют увеличение интенсивности отражений для данных соединений. В ходе этого процесса весь Bi_2O_3 переходит в силикаты, при этом межплоскостные отражения оксида висмута полностью исчезают. Происходит резкое снижение интенсивности пиков муллита, а в составе № 4 это

соединение полностью отсутствует. При дальнейшем увеличении температуры термообработки до 800 °С и выше у всех составов наблюдается дальнейшее образование силикатов висмута, при этом в составах № 3-4 идентифицированы две фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, а в составе № 2 – кроме двух выше указанных образуется и $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (рис. 2). Можно предположить, что в составах №2-3 образование силикатов висмута происходит в результате разложения муллита и связывания SiO_2 в силикаты висмута, а в составе № 4 силикаты образуются за счет взаимодействия Bi_2O_3 и нанокремнезема, вводимого в качестве вяжущего.

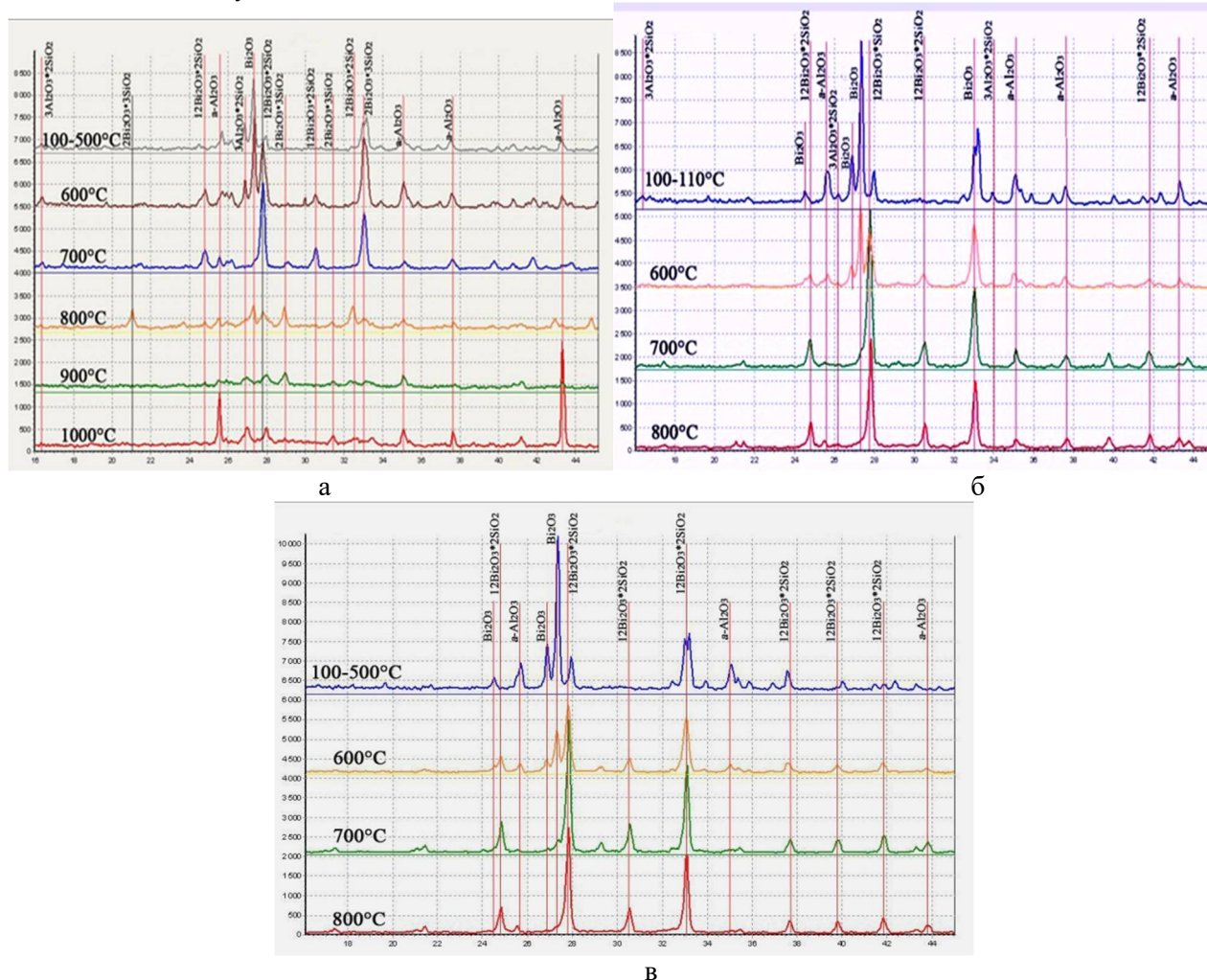


Рис. 2. Рентгенограммы образцов радиационно-защитных композитов
а – состав №2, б – состав №3, в – состав №4

Установлено, что, чем выше содержание Bi_2O_3 в составе, тем интенсивней процесс разложение муллита. Так, например, при содержании 38,5 % Bi_2O_3 муллит сохраняется вплоть до температуры 900 °С, при увеличении содержания оксида висмута до 58 % муллит полностью разлагается при температуре 700 °С, что на 200 °С ниже чем у предыдущего состава.

На образцах с различным содержанием оксида висмута после термообработки при разных температурах были определены основные физико-механические характеристики, которые представлены на рис. 3-4.

Изменение температуры термообработки висмутсодержащих образцов также оказывает влияние на значения кажущейся плотности ма-

териалов, которую характеризует зависимость, представленная на рис. 3.

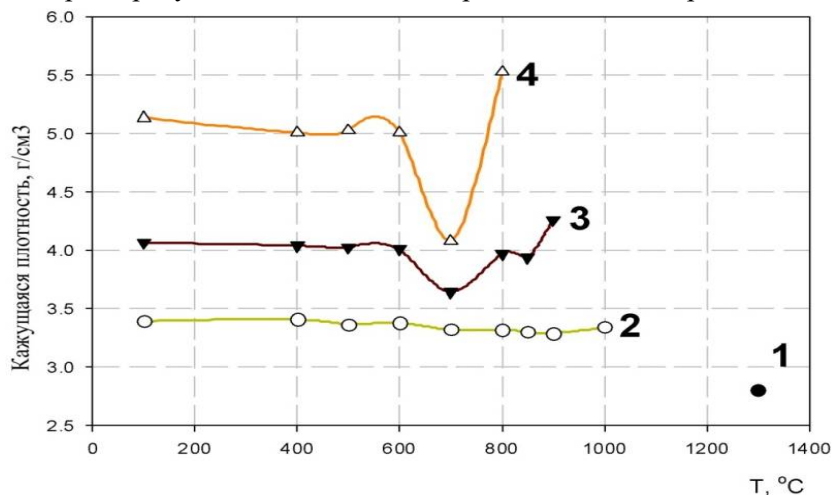


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности образцов с различным содержанием Bi_2O_3 от температуры обжига (номера на кривых соответствуют составам табл. 1)

Из анализа представленных графиков следует, что при увеличении температуры обжига до $600\text{ }^\circ\text{C}$ плотность образцов практически не изменяется. Повышение температуры до интервала образования силикатов висмута ($700\text{ }^\circ\text{C}$) приводит к существенному снижению плотности материалов на 10–18 % составов № 3 и № 4, а при дальнейшем повышении температуры до $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ начинается процесс спекания, сопровождающийся увеличением плотности материала на 14–25 %. Следует отметить, что плотность образцов состава № 2 практически не изменяется во всем температурном интервале вплоть до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и находится в пределах $3,3\text{--}3,4\text{ г/см}^3$. Это свидетельствует о том, что в данном составе процессы образования силикатов висмута проходят с меньшей интенсивностью.

Изменение температуры обжига образцов на основе висмутсодержащих составов приводит к существенным изменениям прочности матери-

ала, о чем свидетельствуют данные представленные на рис. 4. Образцы состава № 2 с повышением температуры обжига характеризуются увеличением прочности во всем температурном интервале вплоть до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Прочность данного материала при конечной температуре составляет $13\text{--}13,5\text{ МПа}$, что сопоставимо с прочностью образцов исходного состава № 1 (без добавки оксида висмута), но термообработанного при $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Образцы состава № 3 характеризуются относительной постоянностью прочностных характеристик во всем температурном интервале. В случае термообработки материалов на основе состава № 4, который содержит максимальное количество оксида висмута, наблюдается максимум прочности при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры обжига образцов данного состава до $700\text{ }^\circ\text{C}$ происходит снижение прочности в связи с интенсивным образованием силиката висмута.

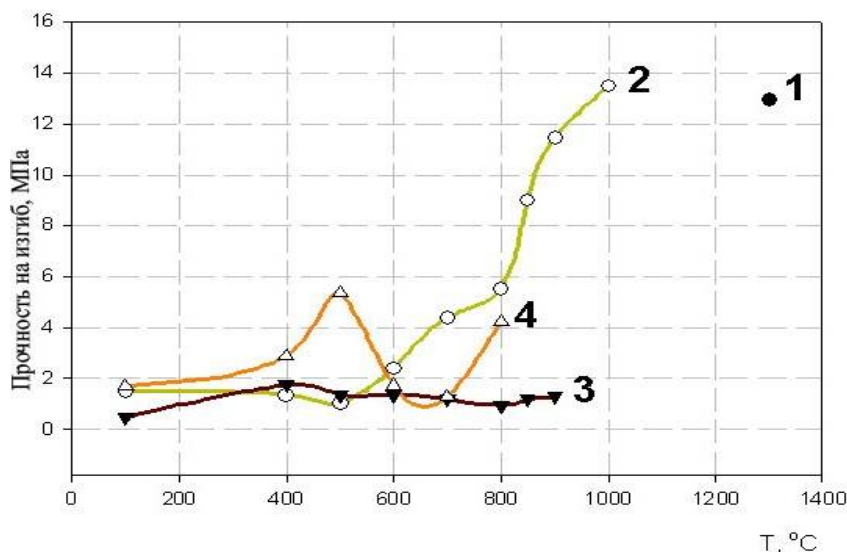


Рис. 4. Зависимость прочности на изгиб образцов с различным содержанием Bi_2O_3 от температуры обжига

(номера на кривых соответствуют составам табл. 1)

Таким образом, из анализа экспериментальных данных по подбору и исследованию керамических радиационно-защитных материалов было установлено, что введение в керамический материал оксида висмута приводит к существенному росту плотности изделий, при этом, чем больше содержание Bi_2O_3 , тем ниже температура обжига. Оксид висмута, в данном случае, выступает в роли плавня в керамической туго-

плавкой матрице и не снижает существенно основные физико-механические характеристики. В результате были подобраны оптимальные технологические параметры получения керамических радиационно-защитных материалов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ различного состава (в зависимости от области применения), основные физико-механические характеристики которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Основные характеристики керамических радиационно-защитных материалов

№ п/п	Содержание Bi_2O_3 , %	$T_{\text{обж.}}$, °C	$\rho_{\text{каж.}}$, г/см ³	$\sigma_{\text{изг.}}$, МПа
1	38,5	1000	3,3-3,5	13,0-14,0
2	58,0	900	4,2-4,4	1,8-2,0
3	75,0	800	5,4-5,6	3,5-4,0

На основе составов, представленных в табл. 2, были изготовлены образцы радиационно-защитной керамики в виде таблеток диаметром 50 мм и высотой 5–7 мм. Формование образцов производили методом двухстороннего полусухого прессования на гидравлическом прессе в

металлическую форму при удельном давлении 100 МПа. После формования образцы подвергались сушке и обжигу по установленному температурному режиму (табл. 2). Общий вид образцов после обжига представлен на рис. 5.

Рис.5. Общий вид образцов радиационно-защитной керамики с различным содержанием Bi_2O_3

Далее были проведены исследования влияния содержания Bi_2O_3 на значения линейного коэффициента ослабления экспериментальных

образцов радиационно-защитных материалов (табл. 3).

Таблица 3

Линейный коэффициент ослабления μ , см⁻¹ точечного гамма-источника (узкий пучок мощностью 1120 кэВ) для композитов

№	Состав композиционного материала	Средняя плотность, кг/м ³	μ , см ⁻¹
1	Высокоглиноземистый керамобетон (состав № 1, табл. 1)	2750	0,22
2	Керамический композит с 38,5 % Bi_2O_3 (состав № 2, табл. 1)	3430	0,45
3	Керамический композит с 58 % Bi_2O_3 (состав № 3, табл. 1)	4350	0,48
4	Керамический композит 75 % Bi_2O_3 (состав № 4, табл.1)	5510	0,52

Из представленных в табл. 3 данных следует, что введение в керамическую матрицу тяжелого заполнителя (Bi_2O_3) приводит к повышению плотности, и, соответственно, росту коэффициента ослабления, т.е. улучшению радиационно-защитных свойств композита. Это свойственно для высоких энергий ($E > 0,66$ МэВ), при которых решающую роль в характеристике защитных свойств материала принадлежит его плотности [16].

Выводы. В результате проведенных исследований выявлены технологические особенности получения функциональных радиационно-защитных керамических композиционных материалов с функцией активной и селективной защиты от гамма-излучений. Отработаны технологические приемы создания керамических композитов с плотностью от 2680 до 5500 кг/м³ на основе муллитокорундовых ИКВ с активным наполнителем – оксидом висмута. Установлено, что оптимальными по физико-механическим и радиационно-защитным свойствам следует считать составы, получаемые в сочетании муллитокорундового ИКВ с наполнителем на основе оксида висмута (38 %), при этом они характеризуются плотностью до 3500 кг/м³ и прочностью на изгиб до 14 МПа. В результате показано, что использование муллитокорундовых искусственных керамических вяжущих открывает широкие возможности применения разнообразных наполнителей при синтезе композитов с объемным структурированием.

Таким образом, закономерности, выявленные при проведении исследований, могут найти применение при разработке композитов нового поколения, а также при решении фундаментальных и прикладных задач при защите от гамма-излучений.

**Работа выполнена в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Королёв Е.В., Самошин А.П., Смирнов В.А., Королева О.В., Гришина А.Н. Методики и алгоритм синтеза радиационно-защитных материалов нового поколения. Пенза: ПГУАС, 2009. 130 с.
2. Воронов Д.В. Радиационная стойкость защитного конструкционного композита на основе цементного вяжущего и железоксидного наполнителя: дис. канд. техн. наук. Белгород, 2009. 142 с.
3. Гульбин В.Н., Колпаков Н.С., Поливкин В.В. Радио- и радиационно-защитные композиционные материалы с наноструктурными

наполнителями // Известия ВолгГТУ. 2014. №23. С. 43–51.

4. Хенгли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. М.: Атомиздат 1974. 416с.

5. Милинчук В.К. Радиационная стойкость материалов // Соровский образовательный журнал. 2000г. №4. С.27–28

6. Птицына В.И., Коровина Н.А., Алексеева Е.Н. Огнеупоры для космоса. Справочник. М.: «Металлургия», 1967. 268с.

7. Радоуцкий В.Ю. Радиационная, химическая и биологическая защита: учеб. пособие / В.Ю. Радоуцкий, В.Н. Шульженко, Ю.К. Рубанов и др.; под ред. В.Ю. Радоуцкого. Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. 185 с.

8. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. М.: Наука, 1987. 448с.

9. Труханов К.А. Радиационная и электромагнитная безопасность длительных и дальних пилотируемых космических полетов: автореф. дисс. докт. техн. наук / К.А. Труханов; ГНЦ РФ М.: ИМБП РАН, 2006

10. Королев Е.В., Гришина А.Н. Основные принципы создания радиационно-защитного материала. Определение эффективности химического состава // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. Казань: 2009. № 1(11). С. 261–265.

11. Radaev S.F., Simonov V.I., Kargin Yu.F. Structural features of γ -phase Bi_2O_3 and its place in the sillenite family // Acta Crystallogr. 1992. Vol. 348. P. 604–609.

12. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 1. Теоретические основы и технологические процессы. М.: «Теплоэнергетик», 2008. 672 с.

13. Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. СПб.: Стройиздат СПб, 2003. 544с.

14. Саенко С.Ю. Экологическая безопасность при хранении радиоактивных отходов: разработка защитных материалов на основе высокопрочных керамик // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. 2010г.

15. Костюков Н.С., Харитонов Ф.Я., Антонова Н.П. Радиационная и коррозионная стойкость электрокерамики. М., Атомиздат, 1973, 224 с.

16. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Володченко А.Н., Четвериков Н.А. Контейнерная технология утилизации твердых радиоактивных отходов АЭС // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. №5. С. 165–169.

Yashkina S.Yu., Doroganov V.A.

CERAMIC RADIATION-PROTECTIVE COMPOSITES BASED ON HIGH-ALUMINA BINDER BISMUTH OXIDE ADDITIVE

In this paper technology to produce new radiation-protective ceramic materials based on high-alumina binder and bismuth oxide aggregate is given. The binder synthesis was carried out in accordance with well-established principles underlying production of ceramic concretes based on artificial ceramic binders (ACB). The test results of samples are presented. Optimal production conditions and component mix proportions providing high physico-mechanical and radiation-protective material properties were identified. Technological creating methods of ceramic composites having density from 2800 to 5550 kg/m³ have been developed.

Key words: *artificial ceramic binders, bismuth oxide aggregate, ceramic composite materials, radiation-protective materials, gamma radiation, linear attenuation coefficient.*

Яшкина Светлана Юрьевна, аспирант кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: kolomytseva_asp@mail.ru

Дороганов Владимир Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: tsk_bgtu@mail.ru