

Ястребинский Р. Н., канд. физ.-мат. наук, доц.,
Павленко В. И., д-р техн. наук, проф.,
Матюхин П. В., канд. техн. наук, доц.,
Четвериков Н. А., инженер

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

yrndo@mail.ru

Представляется способ изготовления композиционных материалов радиационно-технического назначения из отходов стекольной промышленности (бой листового стекла), используемых в качестве вяжущего. Описывается механизм твердения матрицы, ее взаимодействие с веществом наполнителя. Рассматривается минералогический и фазовый составы композита, экспериментальное обоснование приводимых теоретических утверждений, перспективы совершенствования материала.

Ключевые слова: радиационно-защитный, композит, свинец, гидросиликат.

Расширение областей использования радиационных материалов и технологий стимулирует совершенствование свойств известных и создание новых композиционных материалов, обладающих как эффективными эксплуатационными параметрами, так и технологичностью, экономичностью и экологичностью процессов получения.

Для радиационной защиты сегодня используют композиционные материалы, матрицы которых представлены вулканизированными резинами, резиноподобными полимерами, полиимидными, фенолформальдегидными [1] смолами, смесями эпоксидной смолы, портландцемента и жидкого стекла [2], глетглицериновыми цементами [3], баритовыми и серными бетонами с различными модификаторами [4] и др. В качестве наполнителей, придающих композиционным материалам высокие радиационно-защитные свойства, используются соединения свинца, полиминеральные отходы содержащие свинец [4], свинец- и барийсодержащие стекла [5], гематитовый концентрат [6], марганцевые и силикомарганцевые ферросплавы [7] и др.

Многие из разработанных радиационно-защитных композиционных материалов (РЗКМ) обладают определенными недостатками, обусловленными низкими температурами применения, неоднородностью композиций, использованием токсичных составляющих, обуславливающих низкую степень экологичности технологии, многие компоненты имеют высокую стоимость.

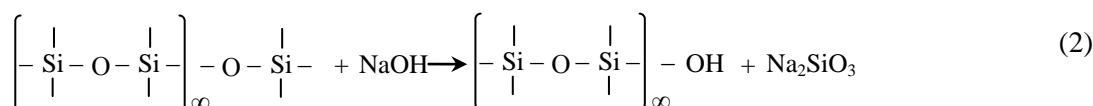
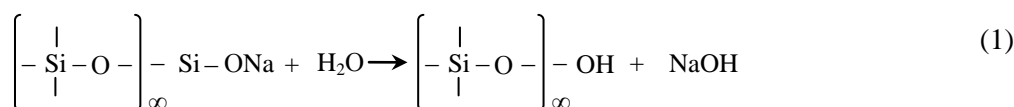
В работе представлены технологические приемы и оптимальные параметры экологически

чистого энергосберегающего способа получения дешевого и функционального РЗКМ, в котором в качестве матрицы используется смесь тонкодисперсной вяжущей стекольной суспензии (ТВСС) и молотого кварцевого песка, а в качестве наполнителя – оксид свинца (II).

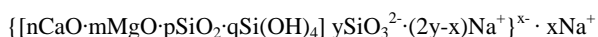
Технология получения РЗКМ включает в себя следующие операции:

- получение ТВСС из исходного стекольного боя путем дробления и мокрого помола;
- введение в композицию кварцевого песка;
- введение в композицию наполнителя;
- вибрационное формование изделий различной конфигурации;
- кондуктивное прогревание композита при 100°C в герметичных формах до набора конструкционной прочности;
- изъятие изделий из формы;
- естественная либо принудительная сушка.

Для получения ТВСС используется бой листового стекла, подвергаемый тонкому диспергированию в водной среде. При этом происходит, так называемая, коррозия стекла ограниченным объемом воды [8]. Учитывая высокую удельную поверхность частиц стеклобоя ($\geq 600 \text{ м}^2/\text{кг}$), данный процесс приводит к накоплению в дисперсионной среде суспензии растворенного силиката натрия, что создает условия для образования двойного электрического слоя (ДЭС) и, как следствие, электростатической стабилизации суспензии. Коррозия стекла ограниченным объемом воды может быть описана следующими реакциями:



ДЭС, частицы стекла, может быть условно описан следующей формулой:

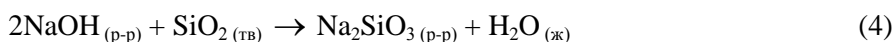
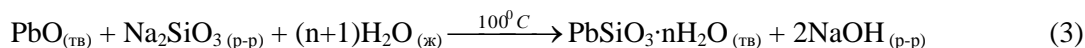


Ядро частицы состоит из твердой аморфной смеси силикатов магния и кальция. На поверхности ядра располагаются кремнекислородные тетраэдры, контактные связи которых компенсированы гидроксильными группами OH⁻, либо являются анионами кремниевой кислоты (потенциалопределяющие ионы). Ионы Na⁺ являются противоионами, составляющими адсорбционный и диффузионный слой. За время диспергирования из 1000 г стеклобоя в дисперсионную среду переходит 70...75 г коллоидных ча-

стиц и силиката натрия с модулем 3,0 [9]. Раствор имеет щелочную среду с pH=11,7...12,1.

Введение в композицию как кварцевого песка, так и наполнителя (PbO) осуществляется во время помола в различные сроки, что способствует увеличению дисперсности компонентов и их реакционной способности, повышению проч-ности и однородности РЗКМ. Кварцевый песок вводится с целью заменить значительную часть стеклобоя в реакциях образования гидро-силикатов свинца, поэтому для ускорения пре-вращений в композиции его, как и стеклобой, необходимо подвергать тонкому измельчению.

Механизм твердения получаемого компо-зита заключается в двух связанных процессах. Во-первых, происходит образование гидросили-катов свинца, которое можно описать схемой:



В данном процессе силикат натрия играет роль, так называемого, щелочного активатора. Щелочная среда растворяет кремнеземную составляющую, если это аморфный диоксид крем-ния стекла, и образует поверхность, обогащен-ную анионами кремнекислоты, если это кварце-вый песок. Последнее очень важно так, как кварцевый песок является весьма дешевым сы-рьем, но по отношению ко многим веществам, используемым в производстве стройматериалов, он инертен при температурах до 100 °С. В ре-зультате химических превращений образуются кристаллогидрат метасиликата свинца PbSiO₃·nH₂O, кристаллогидрат дисиликата свинца PbSi₂O₅·1,6H₂O, гидроксидиортосиликат свинца II Pb₁₀(Si₂O₇)₃(OH)₂. Образование этих соединений подтверждается результатами рент-генофазового анализа и инфракрасной спектро-скопии (рис. 1, 2).

В материале, подверженном прогрева-нию, основными проявляющими себя на инфра-красной спектрограмме соединениями являются кремнезем стекла и кварц – полосы с вершинами в точках 460, 780, 800, 1030–1090 см⁻¹. Композит имеет признаки значительного внедрения свин-ца в кремнекислородный каркас – полоса по-глощения с вершиной в точке 934 см⁻¹, указыва-ющая на наличие двух связей Si–O–Me у неко-торой доли атомов кремния. Одновременно с этим существует и полоса с вершиной в точке 1054 см⁻¹, говорящая об избытке диоксида крем-ния относительно PbO. Имеется острая полоса в точке 690 см⁻¹, характерная для кварца, однако отсутствует полоса в промежутке от 1100 до 1200 см⁻¹. Связи Pb–O принадлежит интенсивная полоса поглощения с вершиной в точке 1430 см⁻¹. Присутствуют признаки наличия в материале воды, как свободной, так и в виде гидроксиль-ных групп: 1630, 2350, 2850 и 3300 – 3600 см⁻¹.

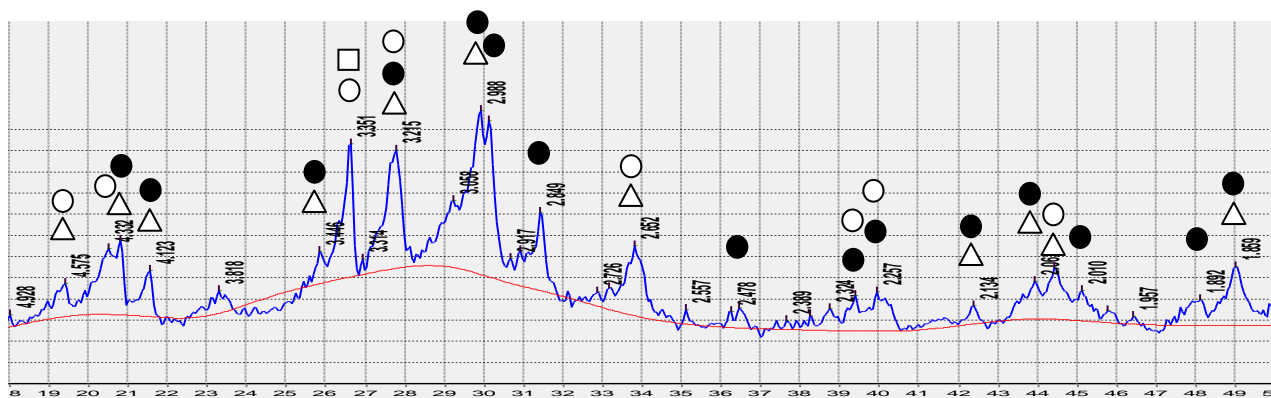


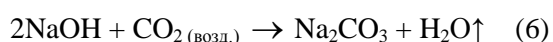
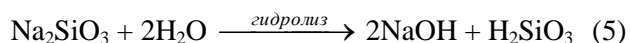
Рисунок 1. Дифрактограмма РФА РЗКМ, подверженного кондуктивному прогреванию при 100°С:
 □ – кварц, ● – Pb₁₀(Si₂O₇)₃(OH)₂, Δ – PbSiO₃·nH₂O, ◊ – PbSi₂O₅·1,6H₂O



Рисунок 2. ИК-спектрограмма РЗКМ, подверженного кондуктивному прогреванию при 100°C

В ходе описанных превращений в композиции расходуется, так называемый условно свободный кремнезем. Условно свободным назван кремнезем композиции, не связанный в виде силикатов и гидросиликатов свинца и металлов, содержащихся в стекле. Содержание в стекле условно свободного кремнезема, способного вступить в реакцию с PbO, составляет 35 – 40%. Уменьшение доли условно свободного кремнезема соответственно приводит к уменьшению количественного соотношения $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, т. е. силикатного модуля вяжущей фазы системы.

Кондуктивное прогревание композита в герметично-влажных условиях исключает воздушное твердение силиката натрия по схеме:



Однако рост прочности материала обусловлен не только образованием новых соединений, но и стремлением системы к уменьшению своей удельной поверхности. Возможность осуществления этого процесса дает раствор силиката натрия, которым заполнено пространство между твердыми частицами композиции. Его присутствие определяет процессы непрерывного растворения и конденсации кремнезема, которые находятся в динамическом равновесии. При этом сглаживается форма пор, и твердые частицы срачиваются в единый каркас (рис. 3). Такое низкотемпературное срачивание образует между частицами высококремнеземистые перемычки, практически, не имеющие дефектов и внутренних напряжений. Описанный механизм весьма схож с «холодным спеканием» (УХАКС).

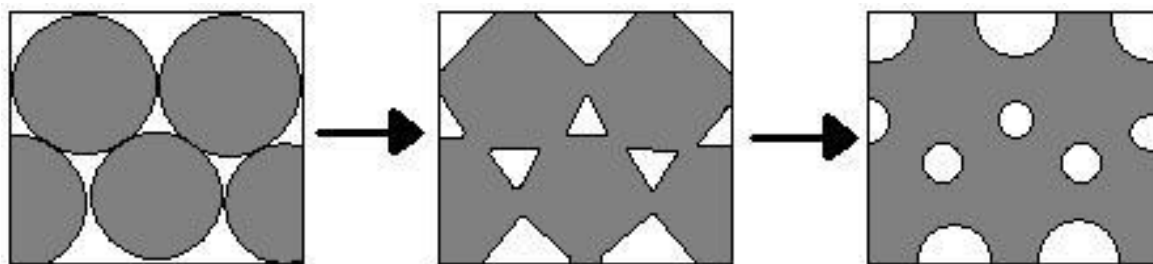


Рисунок 3. Уменьшение удельной поверхности вяжущей фазы

Именно снижение силикатного модуля вяжущей фазы в ходе химических превращений делает возможным равновесный процесс холодного спекания без поглощения щелочи кремнеземистой составляющей вяжущей фазы. Чем ниже модуль, тем интенсивней холодное спекание и, тем меньше срок тепловой обработки изделий. Однако значение модуля ниже пределов

оптимальной области приводит к появлению капиллярных трещин при сушке материала. В табл. 1 приведены свойства РЗКМ оптимального состава.

Наиболее практичный и перспективный способ увеличения плотности и снижения пористости с сопутствующим повышением радиационно-защитных характеристик разработанного

РЗКМ – это введение крупного тяжелого наполнителя оксидного состава. Наиболее подходящими по радиационно-защитным свойствам и стоимости в данном случае являются рудные

концентраты: гематит, магнетит, ильменит и им подобные. При этом возможно достичь плотности 4000–5000 кг/м³.

Таблица 1

Свойства РЗКМ оптимального компонентного состава

Прочность, МПа	Плотность, кг/м ³	Водостойкость	Водопоглощение, об. %	Усадка, %	Температура плавления	Коэффициент линейного ослабления γ -излучения от источника ⁶⁰ Co (E=1,17 и 1,33 МэВ), см ⁻¹	Толщина половинного ослабления γ -излучения от источника ⁶⁰ Co, см
30–35	2900–3100	0,7–0,85	30–33	0,0	≥800 ⁰ С	0,157	4,41

Таким образом, разработанный режим диспергирования представляет собой высокоэффективную механохимическую активацию, приводящую к резкому увеличению реакционной способности твердых компонентов в системе «ТВСС-кварцевый песок-наполнитель», что позволяет производить безобжиговый РЗКМ.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что композиции в системе «ТВСС-наполнитель» способны образовывать прочную химическую связь с поверхностью различных наполнителей, самоструктурироваться в обычных условиях с образованием монолитов сложного состава, характеризующихся как аморфной, так и кристаллической структурой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Патент 6232383 США, МПК⁷ G 21 C 11/00. Термически и радиоационноустойчивый материал и способ его изготовления [Текст]/ Joseph A. - №09/187641; заявл. 06.11.1998; опублик. 15.05.2001;

2. Краснощеков А. А. Теплопроводящие свойства строительных материалов с экстремальными значениями плотности [Текст] / А. А. Краснощеков, А. П. Прошин, А. К. Еремин, В. А. Береговой, В. Ф. Ватуев, А. А. Лямов // Актуальные проблемы современного строительства. Ч. 4 – Строительные материалы и изделия: Материалы Всероссийской 31-й научно-технической конференции, Пенза, 25-27 апр., 2001 г./ Изд-во ПГАСА. – Пенза, 2001. – С 56-57;

3. Фокин Г. А. Получение безэпоксидных материалов с защитными свойствами [Текст]/

Г. А. Фокин, Э. В. Вавилкина// Композиционные строительные материалы. Теория и практика. Ч. 2: сборник науч. трудов Междунар. науч.-технич. конф., Пенза, февр. 2000 г./ Изд-во Приволж. дома знаний. – Пенза, 2000. – С. 133-136;

4. Прошин А. П. Серные бетоны для защиты от радиации [Текст]/ А. П. Прошин, Е. В. Королев, Н. А. Прошина// Проблемы научно-технического прогресса в строительстве в преддверии нового тысячелетия: м-лы междунар. науч.-технич. конф., Пенза, 1999 г./ Изд-во ПГАСА. – Пенза, 1999. – С. 9-12;

5. Заявка 10004353 Германия, МПК⁷ C 04 B 14/22, C 04 B 22/08. Твердеющая смесь [Текст]/ Fisun O. I., Goltsov A. N., Totzke M.; заявитель BOS Berlin Oberspree Sondermaschinenbau GmbH. – №10004353.4; заявл. 27.01.2000; опублик. 02.08.2001;

6. Патент 2193247 Российская Федерация, МПК⁷ G 21 F 1/04. Способ приготовления неорганического материала для радиационной защиты [Текст]/ Павленко В. И., Лещук П. А., Шевцов И. П., Диашев А. Н., Диашев А. Н., Турусов А. Е. - № 2000112696/06; заявл. 22.05.2000; опублик. 20.11.2002;

7. Пат.2285303 Россия, МКП⁷ G 21 F 1/06. Радиационно-защитный материал и способ его получения [Текст]/ Харитонов В. И. № 2004134250/06; Заявл. 24.11. 2004; Опублик.10.10.2006. Рус.;

8. Стекло. Справочник. В 2 т. Т.1. [Текст]/ А.А. Аппен [и др.]; под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1973. – 853 с.;

9. ГОСТ 13078-81 «Стекло натриевое жидкое. Технические условия» [Текст].