

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КОНСТРУКЦИОННОГО РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ПОРОД КМА

yrndo@mail.ru

**Ястребинский Р.Н., канд. физ.-мат. наук, доц.,
Павленко В.И., д-р техн. наук, проф.,
Матюхин П.В., канд. техн. наук, доц.,
Павленко З.В., канд. техн. наук, доц.,
Самойлова Ю.М., науч. сотр.**
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. Исследована радиационная стойкость конструкционного радиационно-защитного композиционного материала (РЗК) на основе модифицированных железорудных пород КМА при воздействии быстрых электронов. Исследована глубина проникновения электронного пучка и характер распределения поглощенной дозы быстрых электронов по толщине защитного композита. Установлены процессы, способствующие изменениям валентно-координационного состояния атомов железа, структурно-фазового и магнитного состояний в РЗК при воздействии быстрых электронов и γ -излучения с поглощенными дозами 0,05 - 10 МГр.

Ключевые слова: железорудные концентраты КМА, радиационно-защитный композит, электронное излучение, радиационная стойкость

Реакторное γ -излучение прежде, чем его энергия перейдет в тепло, конвертируется в электронное, но до последнего времени этот промежуточный процесс бомбардировки структуры железосодержащих композитов не рассматривался среди значимых факторов условий облучения, определяющих как радиационную стойкость, так и радиационную повреждаемость. В связи с этим проведены теоретические и экспериментальные исследования по взаимодействию быстрых электронов с энергией 0,5-6,2 МэВ при флюенсе 10^{18} электронов / см² и γ -источников ⁶⁰Со (E= 1,25 МэВ) при поглощенной дозе 0,1-25 МГр на радиационно-защитные композиты типа РЗК, используемые для биологической защиты атомного реактора [1-4].

Радиационно-защитный конструкционный композит (РЗК) получен на основе модифицированного магнетитового концентрата, цементного вяжущего и кремнийорганического модификатора (этилсиликата) (таблица 1).

Таблица 1 – Компонентный состав радиационно-защитного композита (РЗК)

Состав РЗК, % масс.			
Портландцемент	Магнетит	Этилсиликат	Вода
18,1	72,6	4,6	4,7

Образцы РЗК, изготовленные в форме дисков диаметром 50 мм и толщиной 5-80 мм, устанавливали на пути электронного пучка, перпендикулярно падающего на плоскую поверхность диска. За облучаемым образцом вплотную к его внешней поверхности закрепляли дозиметр, который был экранирован от попадания электронов, рассеянных в конструкции ускорителя. Чувствительным элементом дозиметра служил алмазный детектор, представляющий собой пластину площадью 0.25 см² и толщиной 300 мкм с напылением на плоской поверхности диска запирающим и инжектирующим контактами. Детектор позволял проводить длительное (несколько часов) облучение РЗК без заметной деградации параметров чувствительного элемента.

При выборе наиболее приемлемых вариантов и соответствующих параметров облучения необходимо определить распределение поля поглощенных доз в плоскости поперечного сечения РЗК. Экспериментальное определение мощности дозы по глубине РЗК вдоль направления облучения приведено на рисунке 1.

При облучении электронами различной энергии одинаковая доза достигается на глубине, которая в приближении прямо пропорциональна энергии электронов в области 0,5-5 МэВ.

Наблюдается экстремальный характер распределения поглощенной дозы по толщине образца. Для пучка электронов с энергией 3-5 МэВ полоса максимума уширяется и охватывает более глубокие слои РЗК. Появление максимума связано с развитием процесса ионизации в массе композита, вызываемого падающими электронами и повышением плотности ионизации среды за счет обратного рассеяния вторичных электронов на больших глубинах. Это приводит к росту поглощенной дозы излучения. Спад на кривой распределения объясняется поглощением и рассеянием электронов.

Полученные экспериментальные результаты согласуются с

теоретически рассчитанными по методу Монте-Карло. Расчетные результаты распределения дозы $D(R)$ по глубине РЗК приведены для электронного пучка с $E = 5\text{МэВ}$ на рис. 2. Двухстороннее облучение образцов выполнено для создания большей равномерности облучения по толщине.

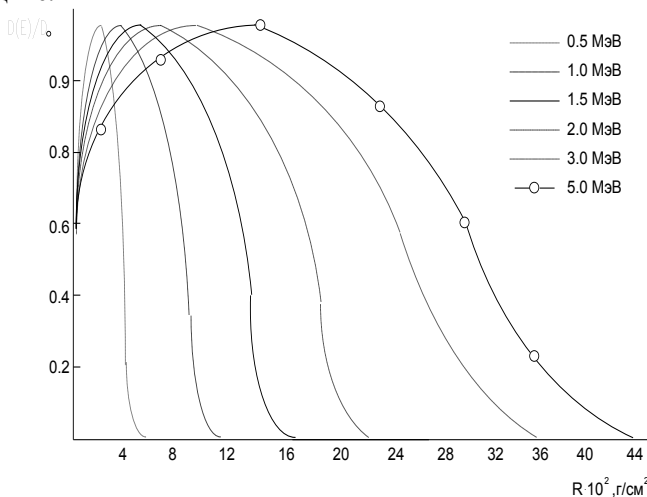


Рисунок 1 – Распределение поглощенной дозы по глубине РЗК для электронов с энергией 0,5-5 МэВ

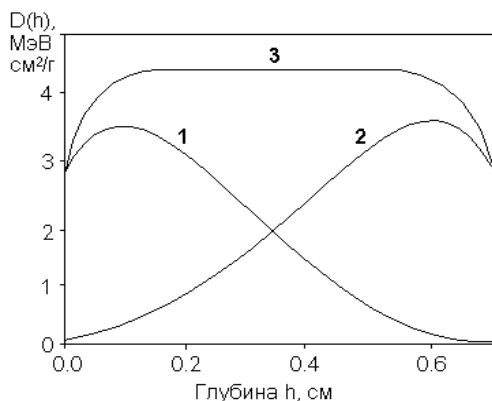


Рисунок 2 – Распределение электронов в глубине РЗК, облученного с одной (1), с другой (2) и с обеих сторон (3)

Прохождение электронов через слой вещества в присутствии электрического поля рассчитано с использованием численного метода, предусматривающего расчет пути электрона посредством отрезков, определяемых расстоянием между двумя последовательными актами упругого рассеяния при атомном столкновении. Вероятный процесс рассеяния электрона кулоновским полем ядра и атомных электронов вещества рассчитан по методу Монте-Карло. Результаты математических расчетов изменения коэффициентов отражения, поглощения электронов разной энергии и глубину их проникновения в РЗК представлены в табл.2.

Таблица 2 – Расчетные параметры распределения электронов в поверхностных слоях РЗК

Энергия электронов, МэВ	Глубина концентрации максимальной дозы, мм	Коэффициент	
		Отражения	Поглощения
0,05	0,02	0,14	0,86
0,08	0,02	0,21	0,79
0,14	0,02	0,23	0,77
0,20	0,03	0,25	0,75
0,66	0,03	0,10	0,90
1,0	0,4	0,09	0,91
1,2	0,5	0,10	0,90
2,0	1,0	0,11	0,89
3,0	1,5	0,12	0,88

Анализ коэффициентов отражения и поглощения электронов в РЗК показывает, что в широком энергетическом спектре электронов 75-91 % энергетических частиц приходится на поглощение в материале.

Под влиянием электронного облучения в РЗК происходит изменения в ИК-спектре. (рис. 3). Вид спектра свидетельствует о том, что при увеличении дозы облучения наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения в области $500-700 \text{ см}^{-1}$, сдвиг максимума в низкочастотную область (от $560-585 \text{ см}^{-1}$ до 555 см^{-1}). Происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения при $470-480 \text{ см}^{-1}$. Возникает полоса поглощения при 630 см^{-1} , которая может быть отнесена к магнитной фазе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таким образом, по данным ИК-спектроскопии присутствие фазы магнетита Fe_3O_4 свидетельствует о частичной перестройке его структуры, связанной с перераспределением атомов Fe^{3+} из

октаэдрических $[\text{FeO}_6]$ позиций в тетраэдрические $[\text{FeO}_4]$ и изменением стехиометрии до Fe_{1-x}O .

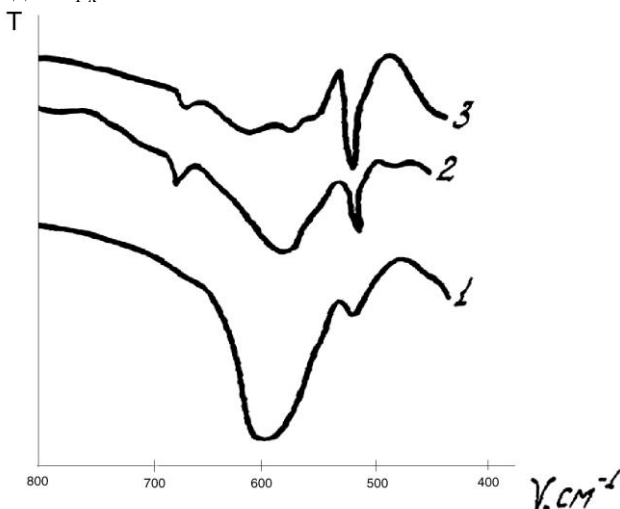


Рисунок 3 – ИК-спектры РЗК до (1) и после электронного облучения ($E=6.2$ МэВ) с поглощенной дозой 0,2 МГр (2) и 2,0 МГр (3)

Исследование валентно-координационного состояния атомов железа проводилось методом ЯГР по значению изомерного сдвига и квадрупольное расщепление спектров. Спектры двух валентных форм железа представляют собой дуплетные линии, причем железо в состоянии Fe^{2+} характеризуется большим значением изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, чем в состоянии Fe^{3+} . Количество той или иной валентной формы железа пропорционально площади спектров, соответствующих этим состояниям, при равенстве вероятности поглощения.

Параметры полученных мессбауэровских спектров δ , Δ и ширина спектральных линий на $h_{1/2}$ приведены в табл.3.

В спектрах ЯГР образцов РЗК возникают "парамагнитные" дуплеты (рис.4).

Асимметрия линий дуплета, соответствующая ионам железа Fe^{3+} свидетельствует о двух его координационных состояниях. Образование "парамагнитного" дуплета в спектрах ЯГР свидетельствует также о сближении ионов Fe^{3+} на расстояние не более 15 \AA . В этом случае происходит переход докластерных образований к

магнитоупорядоченным кластерам с характерным для них косвенным обменным взаимодействием между ионами железа.

Таблица 3 – Параметры спектров ЯГР РЗК, обработанных в пучке быстрых электронов

Поглощенная доза \bar{e} -излучения, МГр	Электронное состояние ионов железа и их координация	Параметры спектра	
		δ $\pm 0,06$, мм/с	$\Delta \pm$ $0,06$, мм/с
-	[Fe ³⁺ O ₆]	1.01	1.60
-	[Fe ³⁺ O ₄]	0.28	1.32
-	[Fe ²⁺ O ₆]	1.30	2.45
0.2	[Fe ³⁺ O ₆]	0.92	1.18
0.2	[Fe ³⁺ O ₄]	0.28	1.38
0.2	[Fe ²⁺ O ₆]	1.34	2.59
0.66	[Fe ³⁺ O ₆]	0.84	1.68
0.66	[Fe ³⁺ O ₄]	0.36	1.41
0.66	[Fe ²⁺ O ₆]	1.42	2.75
1.0	[Fe ²⁺ O ₆]	1.90	2.20
2.0	[Fe ²⁺ O ₆]	0.95	1.90

В РЗК при обработке его в пучке быстрых электронов происходит восстановление магнетитовой фазы с резким увеличением содержания железа в Fe²⁺-форме. Однако величина изомерного сдвига 0,65-0,72 мм/с ниже, чем для чистого оксида железа, равного $\delta = 1,32$ мм/с.

При облучении РЗК в пучке быстрых электронов с D=0,2-0,66 МГр, образующийся дуплет в спектре ЯГР соответствует ионам Fe²⁺ с сильно искаженной октаэдрической координацией с параметрами: $\delta = 1,34-1,42$ мм/с и $\Delta = 2,59-2,75$ мм/с. Наиболее ярко этот процесс протекает при дозе облучения, равной 0,66 МГр. По-видимому, в данном случае связи железа с силикатными минералами в композите имеют комплексный характер. Что касается природы этих связей и электронной структуры атома железа, то надо иметь ввиду, что отсутствие магнитного расщепления в спектрах РЗК, подвергнутых высокодозовому электронному облучению говорит о так называемом низком спиновом состоянии атома железа.

Увеличение дозы облучения РЗК до 2 МГр приводит к изменению параметров спектров ЯГР. Значения изомерных сдвигов 0,95 мм/с соответствует атомам Fe²⁺ с высокоспиновой электронной конфигурацией, а также на значительную долю ковалентной

составляющей. Величина квадрупольного расщепления в РЗК, подвергнутом электронной обработке с $D=2$ МГр также снижается до $\Delta = 1,90$ мм/с, что указывает на повышение симметрии зарядного окружения атомов железа в октаэдрической позиции $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$. По-видимому, указанные структурные перестройки в оксидах железа могут быть вызваны прежде всего локализацией 3d-электронов атомов железа и деформацией решетки кристалла.

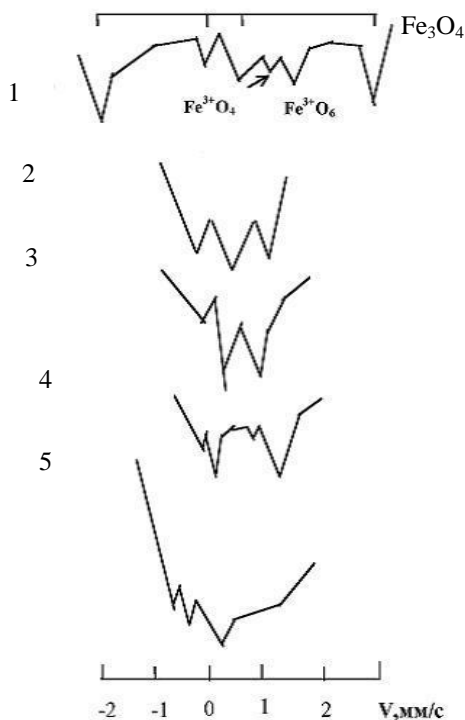


Рисунок 4 – Спектры ЯГР РЗК до (1) и после (2-5) облучения быстрыми электронами с поглощенной дозой (МГр): 0,2 (2); 0,66 (3); 1,0 (4); 2,0 (5)

Для композита, подвергнутого облучению потоками быстрых электронов (особенно при высокой дозе в 2 МГр) в спектрах ЯГР наблюдается уширение спектральных линий более чем в двое (до 0,72-1,08 мм/с) по сравнению с исходными образцами (до электронного облучения). Таким образом, в результате облучения

высокоэнергетичными быстрыми электронами при дозе 2 МГр происходит наиболее интенсивная структурная перестройка атомов железа, приводящая к разупорядочению (аморфизации) кристаллов оксида железа. Магнетитовая фаза в РЗК восстанавливается до структуры, близкой к вюстити FeO с октаэдрической группировкой атомов железа с тенденцией на повышение симметрии зарядного окружения атомов железа при высоко-дозовом электронном облучении.

5. Схема структурно-фазовых превращений в РЗК представлена на рис.

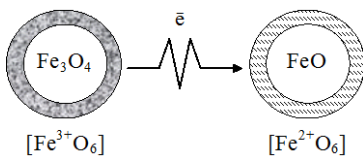


Рисунок 5 – Схема структурно - фазовых превращений оксидов железа в РЗК при облучении быстрыми электронами

Полученные данные ЯГР-спектроскопии дополняются исследованиями магнитных свойств РЗК. Измерения магнитной восприимчивости проводились по методу Фарадея при 298 К на образцах массой 800 мг (рис. 6).

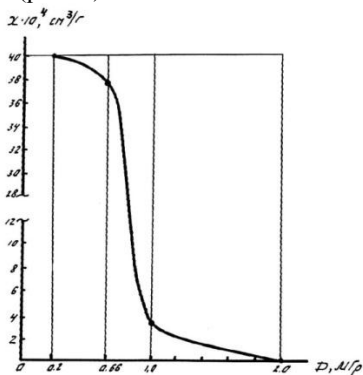


Рисунок 6 – Зависимость магнитной восприимчивости РЗК от поглощенной дозы при облучении быстрыми электронами

В композите, с увеличением поглощенной дозы электронного потока величина χ заметно снижается. С одной стороны, это связано с восстановлением магнетита до фазы, близкой к вюститу (FeO) при $D \sim 2$ МГр. Однако сохранение в системе ионов Fe^{3+} свидетельствует о том,

что парамагнитные железосодержащие комплексы в матрице РЗК располагаются преимущественно в изолированных друг от друга микрообластях, т.е. диамагнитные ионы - разбавители (Si^{4+}), по-видимому, сказываются на обменном взаимодействии между парамагнитными ионами железа. Таким образом, в композите при его электронном облучении создаются "самостоятельные" макрогруппировки парамагнитных ионов модификаторов $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ и $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$ - групп.

Для уточнения структурно-фазовых превращений в композите, подвергнутого облучению быстрыми электронами выполнены электронографические исследования на модельных образцах самого магнетита. Анализ межплоскостных расстояний (таблица 6) исходного магнетита указывает на то, что магнетитовая фаза от октаэдрической структуры кристаллов (до облучения) переходит при облучении с $D = 0,66$ МГр в кристаллы гексагональной формы, характерной для кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Образующийся в данных условиях оксид железа по крайней мере имеет две фазы. Кроме гексагонального $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутствует кубический (магнетит Fe_3O_4 или маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) оксид железа.

Таблица 4 – Данные электронограмм магнетита, подвергнутого облучению быстрыми электронами с $D = 0,66$ МГр

d экспер. (Å)	d Fe_3O_4 (Å)	d $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Å)	d $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Å)
4,88	4,84	4,85	-
3,66	-	-	3,66
2,93	2,95	2,96	-
2,71	-	-	2,69
2,48	2,521	2,53	2,51
2,22	-	-	2,20
2,09	2,089	2,096	-
1,835	-	-	1,838
1,703	1,702	1,712	1,69

d- межплоскостное расстояние, Å

Снижение содержания магнетитовой фазы при ее облучении быстрыми электронами с дозой 1 МГр сопровождается образованием мелкокристаллической фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (табл. 5). Возможно предположить, что гематит появляется в результате процесса перекристаллизации маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 5 – Данные электронограмм магнетита, подвергнутого облучению быстрыми электронами с $D = 1$ МГр

dэкспер. (Å)	d Fe_3O_4 (Å)	d $\alpha-Fe_2O_3$ (Å)
3,00	2,96	-
2,70	-	2,69
2,53	2,53	2,51
2,40	2,419	-
1,85	-	1,83
1,71	1,712	1,690
1,48	1,483	1,484
1,313	-	1,310

Таким образом, структурно-фазовые превращения при облучении цементно-магнетитовой матрицы можно представить в виде следующей схемы (рис. 7):

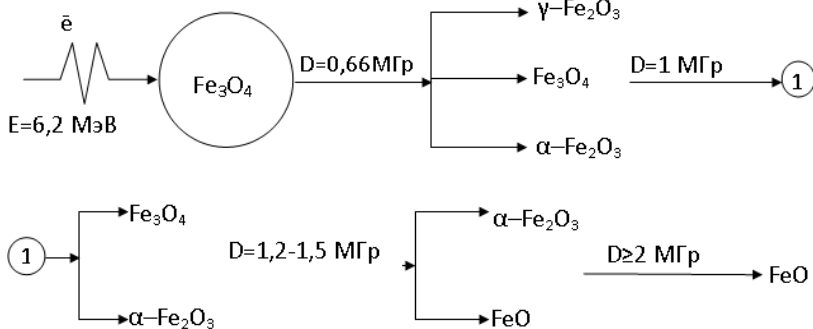


Рисунок 7 – Схемы фазовых превращений в магнетитовой матрице РЗК при облучении быстрыми электронами с учетом образования промежуточных минеральных фаз

Полученные данные по изучению радиационно-термического воздействия на разработанные железооксидные бетонные матрицы и установленные структурно-фазовые превращения внесут значительный вклад в развитие междисциплинарных исследований в области радиационной аморфизации материалов, улучшения их функциональных и радиационно-защитных характеристик, расширят возможности контролируемого управления структурой и свойствами композитов специального назначения.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08059 «р_офи_м», с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И., Карнаухов А.А. Радиационно-стойкий конструкционный композиционный материал для защиты атомных реакторов АЭС и хранилищ среднеактивных РАО // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ). 2015. №2(96). С. 73–76.
2. Поспелов В.П., Миренков А.Ф., Покровский С.Г. Бетоны радиационной защиты атомных электростанций // М: ООО «Август-Борг». 2006. 652 с.
3. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Матюхин П.В. Композиционный материал для защиты от гамма излучения // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 15–18.
4. Матюхин П.В., Ястребинская А.В., Павленко З.В. Использование модифицированного железорудного сырья для получения конструкционной биологической защиты атомных реакторов // Успехи современного естествознания. 2015. №9. Ч.3. С.507–510.