

КОНСТРУКЦИОННЫЕ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ 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.,
Воронов Д.В., канд. техн. наук,
Павленко З.В., канд. техн. наук, доц.,
Самойлова Ю.М., аспирант
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. Разработан состав и технологические параметры получения композиционного материала на основе модифицированного магнетитового концентрата, органосилоксанового и цементного связующего. На основе экспериментальных исследований процесса формования конструкционного композиционного материала установлено уравнение регрессии и рассчитана прочность на сжатие композита, в зависимости от исследованных технологических параметров. Проведены экспериментальные исследования основных радиационно-защитных характеристик при прохождении гамма излучения в композиционном материале. Кратность ослабления γ -излучения разработанным композитом в 1,6 раза выше по ^{60}Co и в 2 раза выше по ^{137}Cs в сравнении с известным тяжелым бетоном.

Ключевые слова: железорудные концентраты КМА, модифицирование, магнетит, радиационно-защитный композит, получение, свойства, гамма излучение.

Интенсивное развитие ядерной энергетики требует создания нового типа композиционных материалов, обладающих комплексом высоких технологических, эксплуатационных, физико-технических, экологических и экономических показателей. Важное значение имеют, прежде всего, такие материалы и композиты, которые обладают высокими радиационно-защитными, конструкционными свойствами и высокой радиационной стойкостью. Для обеспечения безопасности эксплуатации ядерных реакторов АЭС и ядерных энергетических установок (ЯЭУ) требуются материалы не только с высокой

поглощающей способностью гамма- и нейтронного излучения, но и возможностью длительной эксплуатации при высоких радиационно-термических нагрузках без изменения физико-механических и радиационно-защитных свойств. Наиболее актуальной является проблема создания радиационно-защитных материалов обладающих свойствами радиационного упрочнения под воздействием высокоэнергетических излучений. Использование подобных материалов особенно важно для биологической защиты реакторов АЭС расположенных в сейсмоопасных районах, где возможны напряженные состояния во внешней защите под действием факторов окружающей среды и нарушения целостности внутренней оболочки реакторной зоны.

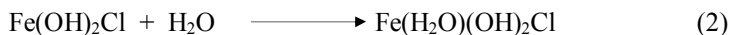
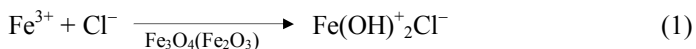
Основной недостаток известных тяжелых бетонов, используемых в конструкции биологической защиты внешнего контура АЭС с РБМК и ВВЭР, это сравнительно низкие физико-механические показатели (прочность на сжатие до 40 МПа), недостаточно высокие радиационно-защитные свойства и радиационная стойкость при повышенных температурах и мощности дозы более 2 Мрад/час (до 10 МГр), невысокая температура эксплуатации (до 280 °С) и повышенный уровень газовыделения за счет радиолиза связанной воды, содержание которой достигает 140 л/м³ бетона [1-4]. В связи с этим, действующие АЭС ставят вопрос о повышении радиационно-защитных свойств конструкционного тяжелого бетона и возможности его эффективной эксплуатации в условиях повышенных радиационно-термических нагрузок.

Решение данной проблемы возможно на основе новых научных и научно-технических подходов к разработке радиационно-стойких радиационно-защитных композиционных материалов с использованием общих физических закономерностей взаимодействия излучения с веществом, математических методов анализа и экспериментальных исследований защитных свойств материалов в реакторной зоне. Необходим новый подход, основанный на использовании функциональных радиационно-защитных наполнителей с активной поверхностью, способных к образованию гидrolитически стабильной системы связей с органическим или неорганическим связующим.

Авторами предлагается использование модифицированных железорудных пород КМА, способных к образованию ферритных фаз с компонентами применяемых цементных связующих, а также введение в бетон органосилоксановых добавок, повышающих эксплуатационные свойства материала при радиационно-термическом воздействии.

Проведен комплекс исследований по получению конструкционного радиационно-защитного композиционного материала на основе модифицированного магнетитового концентрата Лебединского ГОКа с заданными физико-механическими и радиационно-защитными свойствами. Выбор магнетитового концентрата обусловлен его более высокой (в сравнении с гематитом) поверхностной активностью и способностью к ферритизации с компонентами цементного связующего.

Для увеличения физико-химической активности магнетита проведена его активация по методу мономолекулярного наслаивания с помощью одноименных ионов Fe^{3+} из раствора [5].



Здесь ион железа координирован с соответствующим ионом кристаллической решетки твердой фазы Fe-концентрата. Возникновение на ней указанного соединения соответствует процессу принудительной гидратации ее гидроксильными группами, входящими в структуру этого соединения. Молекулы растворителя координируются, в результате чего образуются сольватные комплексы – аквакомплексы $Fe(H_2O)_x^{3+}$.

Установлено, что для магнетита образование монослоя соответствует адсорбции 4,52 мг-экв/г Fe^{3+} . В результате модифицирования поверхность железорудного концентрата приобретает дополнительные активные центры в лице $Fe(OH)_2^+$, что увеличивает ξ -потенциал магнетита с - 42 мВ до -33,2 мВ (рН=6,5).

На основе модифицированного магнетитового концентрата, цементного вяжущего и кремнийорганического модификатора (этилсиликата) получен радиационно-защитный конструкционный композит (РЗК). С учетом конструкционных и радиационно-защитных характеристик подобран оптимальный состав РЗК (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

Проведенные комплексные исследования позволили выявить следующие закономерности влияния состава сырьевой смеси и

технологических факторов на кинетику твердения прессованного композиционного материала:

1. Увеличение соотношения вода – вяжущее в смеси приводит к значительному росту начальной скорости твердения прессованного композита (рисунок 1).

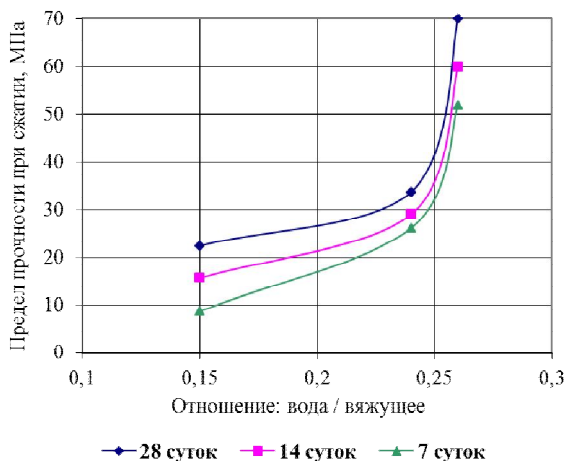


Рисунок 1 – Зависимость прочности РЗК от отношения вода – вяжущее в смеси

2. При небольших давлениях прессования (до 5 МПа) композиций и в ранние сроки твердения модуль крупности железорудного концентрата играет незначительную роль в процессе твердения прессованного композиционного материала. С увеличением давления прессования (до 25 МПа) и увеличении сроков твердения, роль модуля крупности железорудного концентрата в повышении прочности композиционного материала возрастает (рисунок 2).

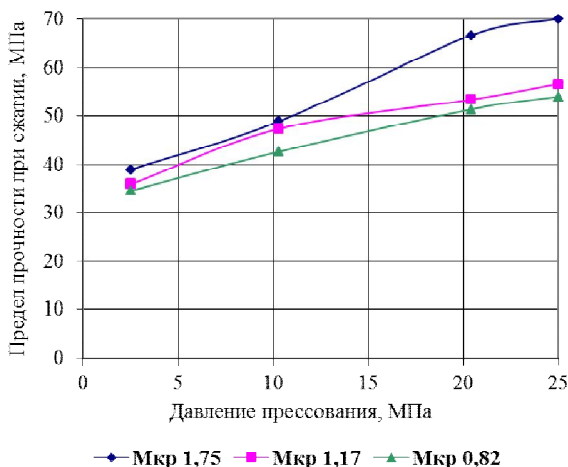


Рисунок 2 – Зависимость прочности РЗК от давления прессования

В результате обработки экспериментальных данных по выбору оптимальных технологических параметров формования мелкозернистого прессованного РЗК, получено уравнение регрессии, позволяющее рассчитать прочность на сжатие композита от исследуемых факторов (в широком диапазоне давлений прессования - от 2,5 до 25 МПа):

$$R_{сж} = 44,8 + 9,8 X_1 + 4,8 X_2 + 3,5 X_3 - 10,7 X_4 - 1,1 X_1 - X_2 - 1,8 X_1 X_3 + 0,8 X_1 X_4 - 0,4 X_1 X_5 - 2,5 X_2 X_3 - 1,2 X_2 - X_4 - 0,8 X_2 X_5 - 1,1 X_3 X_4 \quad (3)$$

где: X_1 – давление прессования; X_2 – модуль крупности оксида железа; X_3 – водотвердое соотношение; X_4 – соотношение вяжущее : оксид железа; X_5 – соотношение – вяжущее : вода.

Из уравнения (3) видно, что наибольшее влияние на физико-механические показатели мелкозернистого прессованного композиционного материала РЗК оказывает расход вяжущего (X_4). Далее в порядке снижения роли исследуемых факторов располагаются: X_1 – давление прессования композиции; X_2 – модуль крупности железорудного концентрата и X_3 – водотвердое соотношение.

Основные физико-технические характеристики РЗК представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-технические и эксплуатационные характеристики РЗК

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	3800
R (сжатие), МПа (кгс/см ²)	70 (700)
R (изгиб), МПа (кгс/см ²)	25 (250)
Класс прочности на сжатие	B55
Марка по водонепроницаемости	B12
Марка морозостойкости	> 400
Деформация усадки, мм/м	0,07
Температура эксплуатации, °С	400
Термостойкость, °С	700
Водопоглощение, % мас.	4,0
Класс радиационной безопасности	1
Уд.эфф. активность A _{эфф.} Бк/кг	40
КЛТР, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	8,8
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,90
Воздухопроницаемость, см ³ / (см ² · с)	1
Скорость выщелачивания радионуклидов, г / (см ² · сут.) ⁶⁰ Со	6·10 ⁻⁷

Проведены экспериментальные исследования радиационно-защитных характеристик разработанного РЗК по ослаблению мощности дозы гамма-излучения в условиях «барьерной» геометрии защиты (рисунок 3а) и геометрии стандартного кирпича 250x120x65 мм (рисунок 3б). Для экспериментов были использованы следующие источники радиоактивных излучений: точечный источник γ -излучения ¹³⁷Cs ($E\gamma=661$ кэВ) активностью $2,1 \cdot 10^9$ Бк и точечный источник γ -излучения ⁶⁰Со ($E\gamma_1 = 1172$ кэВ и $E\gamma_2 = 1332$ кэВ) активностью $6,28 \cdot 10^8$ Бк.

Для исключения вклада в показания детекторов рассеянного γ -излучения в условиях «барьерной» геометрии исследуемые образцы РЗК были защищены специальными экранами из свинца толщиной 5 см.

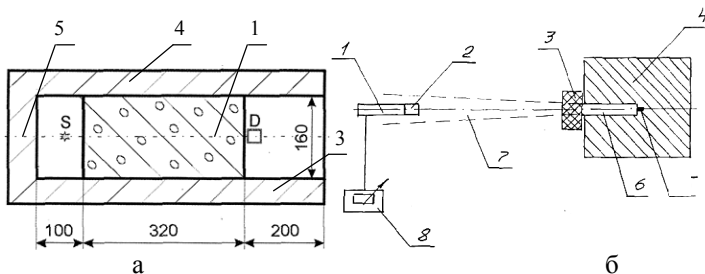


Рисунок 3 – Геометрия измерения мощности экспозиционной дозы гамма излучения для РЗК в геометрии «барьерной» (а) защиты и стандартного кирпича (б)

1 – блок детектирования; 2 – кристалл блока детектирования NaI(Ta) 30x25мм; 3 – РЗК; 4 – свинцовая защита; 5 – γ -источник; 6 – коллиматор 40 мм; 7 – пучок γ -излучения; 8 – регистратор измерений

Длины релаксации мощности дозы и полные коэффициенты ослабления $\mu_{\text{полн}}$ γ -излучения в материале РЗК, измеренные в условиях «барьерной» геометрии для двух типов источников представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Длины релаксации мощности дозы и полные коэффициенты ослабления γ -излучения в материале РЗК

Показатель	Источник γ -излучения	
	^{137}Cs	^{60}Co
Длина релаксации, см	4,37±0,1	5,7±0,1
Полный коэффициент ослабления $\mu_{\text{полн}}$, см ⁻¹	0,36	0,25

На рисунке 4 представлены защитные свойства РЗК в геометрии стандартного кирпича в сравнении с известным тяжелым бетоном плотностью 2300 кг/м³. При увеличении толщины материала защитные характеристики РЗК заметно возрастают. Так для толщины РЗК в форме стандартного кирпича толщиной 25 мм коэффициент ослабления γ -излучения для ^{137}Cs и ^{60}Co соответственно составляет 6,5 и 3,2 раз. При толщине РЗК толщиной 250 мм коэффициент ослабления γ -излучения для ^{137}Cs и ^{60}Co соответственно составляет 61,0 и 35,6.

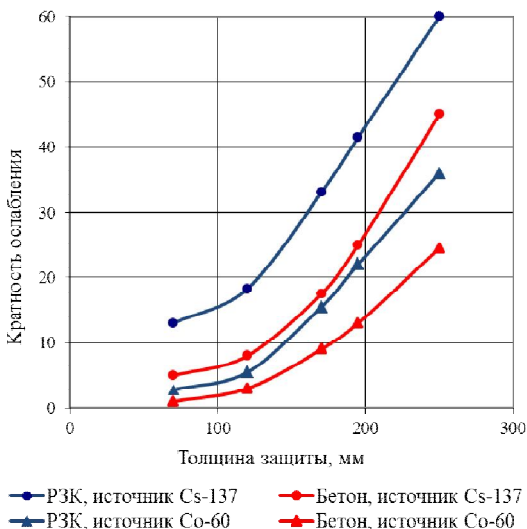


Рисунок 4 – Экспериментальные данные по кратности ослабления γ -излучения для РЗК и известного бетона ($\rho=2300 \text{ кг/м}^3$) от толщины защиты и энергии фотонов

Кратность ослабления γ -излучения РЗК в 1,6 раза выше по ^{60}Co и в 2 раза выше по ^{137}Cs в сравнении с известным тяжелым бетоном (рисунок 4). Это вызвано не только более высокой плотностью защитного РЗК, но и повышенным содержанием в РЗК железа (в расчете на атомарное в 8,6 раза), чем в стандартном тяжелом бетоне.

Таким образом, проведенные исследования показали высокие эксплуатационные и радиационно-защитные свойства разработанного композиционного материала на основе модифицированного магнетитового концентрата, органосилоксанового и цементного связующего. Полученные данные позволяют рекомендовать разработанный материал для проведения дальнейших исследований радиационной стойкости и механизмов радиационного упрочнения под действием высокоэнергетических излучений с целью его применения в качестве конструкционной биологической защиты на ядерно-энергетических объектах.

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. Новиков В.М., Слесарев И.С., Алексеев П.Н. Атомные реакторы повышенной безопасности. Анализ концептуальных разработок. М.: Энергоатомиздат, 1993. 261 с.
2. Егоров Ю.А., Машкович В.П. Радиационная безопасность и защита АЭС. М.: Атомиздат, 1982. 231 с.
3. Поспелов В.П., Миренков А.Ф., Покровский С.Г. Бетоны радиационной защиты атомных электростанций. М: ООО «Август-Борг», 2006. 652 с.
4. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Матюхин П.В. Композиционный материал для защиты от гамма излучения // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 15–18.
5. Modifying the surface of iron-oxide minerals with organic and inorganic modifiers / R.N. Yastrebinsky, V.I. Pavlenko, P.V. Matyukhin, N.I. Cherkashina, O.V. Kuprieva // Middle-East Journal of Scientific Research. 2013. T.18. №10. P. 1455-1462.