Особенности формирования структуры и свойства композиционного материала для радиационной защиты

В. И. Онищук, Н. А. Четвериков, В. И. Павленко

Описан механизм твердения радиационно-защитного композиционного материала (РЗКМ), изготовленного на основе отходов стекольной промышленности (бой листового либо тарного стекла) и оксидов свинца. Рассмотрены преимущества разработанного материала, технологические параметры и перспективы их совершенствования.

Ключевые слова: радиационно-защитный, композиционный, материал, композиция, вяжущее, стеклобой, суспензия, массикот, сурик, свинец, измельчение, силикат, метасиликат, натрий, тепловлажностная обработка, кристаллогидрат, удельная поверхность, катализ синтеза силиката свинца.

The description of the mechanism of hardening a radiation-protective composite material produced on the basis of waste of the glass industry (beaten of sheet or tare glass) and oxides of lead is represented. The experimental substantiation of resulted theoretical statements, advantages of the developed material, technological parameters and prospects of their perfection is considered

Keywords: radiation-protective, composite, a material, a composition, fastening, beaten-glass, suspension, massicot, minium, lead, crushing, silicate, metasilicate, sodium, thermal-damp processing, crystal-hydrate, specific, a surface, catalyst

Введение

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, портладцемента и жидкого стекла [2], глетглицериновыми цементами [3], баритовыми и серными бетонами с различными модификаторами [4, 5] и др.

В качестве наполнителей, придающих композиционным материалам высокие радиационно-защитные свойства, используют соединения свинца, полиминеральные отходы содержащие свинец [5], свинец- и барийсодержащие стекла [6 – 8], гематитовый концентрат [9], марганцевые и силикомарганцевые ферросплавы [10] и др.

Многие из разработанных РЗКМ обладают определенными недостатками: низкими температурами применения, неоднородностью композиций, использованием токсичных составляющих, обуславливающих низкую степень экологичности технологии, многие компоненты имеют высокую стоимость.

Проявление вяжущих свойств суспензий, полученных из кварцевого стекла и керамических и огнеупорных материалов, известно давно. Авторами в последние годы ведутся работы, направленные на получение ультрадисперсных суспензий из стекол многокомпонентных составов. В частности, получаемые из боя листового и тарного стекол суспензии [11] обладают высоким (до 65%) содержанием твердой фазы, характеризующейся полидисперсным соста-

вом, что обеспечивает им высокую седиментационную устойчивость, а, следовательно, и минимальное расслоение при введении наполнителя с большей плотностью. Доступность и относительная дешевизна экологического стекольного боя и возможность регулирования свойств ультрадисперсных стекольных суспензий (УДСС) на стадии их формирования обуславливают перспективность изучения возможности использования их в качестве матрицы для РЗКМ.

Методика эксперимента.

Важное свойство УДСС — их способность образовывать в течение определенного времени прочные монолиты, как на воздухе, так и в условиях герметизации твердеющего объема материала.

Технология изготовления РЗКМ связана с получением из стекольного боя УДСС с определенными реотехнологическими характеристиками, составлением композиции "УДСС – наполнитель" и последующим формованием изделий различной конфигурации. Монолитизацию образцов проводят при низкотемпературной обработке отливок в герметичных формах, что обеспечивает им прочность и химическую устойчивость.

В качестве наполнителя использовали оксиды свинца: PbO (массикот), и Pb_3O_4 (свинцовый сурик).

Экспериментальные суспензии для РЗКМ получали помолом и сопровождающей его механохимической активацией стекольного боя в планетарной мельнице "Санд-1". Введение наполнителей осуществляли на стадии формирования суспензии, что обеспечивало высокую гомогенность композиции, увеличение удельной поверхности наполнителя, его частичную аморфизацию, сопровождаемую повышением реакционной способности.

Получаемый композит укладывали в железные формы, вместе с которыми упаковывали в полиэтилен и помещали в сушильный шкаф на 8 ч при 100°С для тепло-влажностной обработки (ТВО), которую проводили для создания условий для образования силикатов свинца.

На первом этапе эксперимента были получены 8 суспензий, составы которых приведены в табл. 1.

Далее образцы суспензий разделяли на три группы; для каждой группы изучали изменение плотности и прочности образцов, получаемых при отверждении суспензий в естественных условиях, при ТВО и спекании. Физико-механические свойства экспериментальных образцов, отвержденных в естественных условиях и при ТВО, представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 1

Составы и время помола суспензий РЗКМ

№ п/п	Содержание, масс. %			Время помола, мин
	стеклобоя	наполнителя	воды (сверх 100%)	
1	80	20 (Pb_3O_4)	25	55
2	60	40 (Pb_3O_4)	22	60
3	40	60 (Pb_3O_4)	22	65
4	20	80 (Pb_3O_4)	25	60
5	80	20 (PbO)	25	55
6	60	40 (PbO)	22	60
7	40	60 (PbO)	22	65
8	20	80 (PbO)	20	55

Таблица 2

Физико-механические свойства РЗКМ после отверждения суспензий

№ п/п	Плотность, кг/м^3		Прочность, МПа	
	Естественное твердение	ТВО	Естественное твердение	ТВО
1	1740	1740	1,25	1,39
2	1820	1960	4,29	6,84
3	2420	2370	6,10	12,33
4	2610	2450	4,11	7,54
5	1730	1740	3,21	21,82
6	2170	2120	7,89	26,08
7	2570	2460	13,47	28,32
8	3360	3220	6,64	23,10

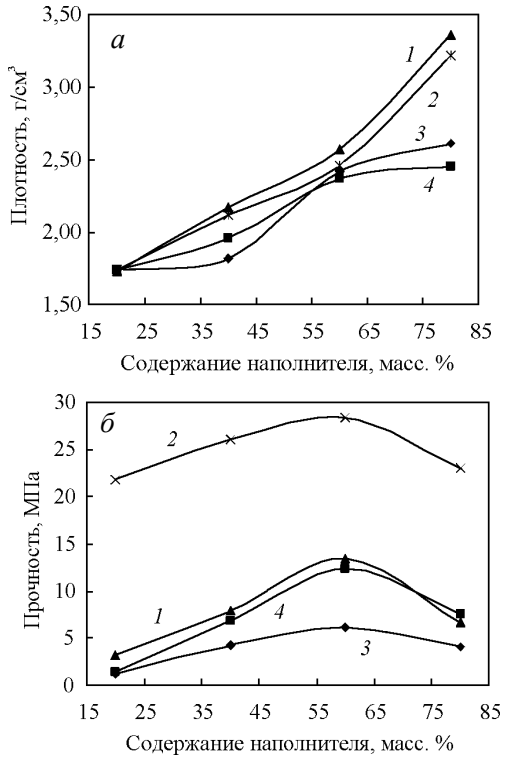

Рис. 1. Зависимость плотности (*а*) и прочности (*б*) образцов от содержания наполнителя: *1* — массикот (естественное твердение); *2* — массикот ТВО; *3* — сурик (естественное твердение; *4* — сурик ТВО.

Полученные зависимости наглядно показывают, что использование в качестве наполнителя массикота (PbO) позволяет получать образцы, имеющие преимущественные показатели плотности и прочности на сжатие, чем при использовании свинцового сурика (Pb_3O_4).

Данный факт объясняется тем, что свинцовый сурик представляет собой орто-плюмбат свинца II (Pb_2PbO_4), где один атом свинца в степени окисления 4+ играет роль кислотообразователя по отношению к двум другим атомам свинца со степенью окисления 2+, подобно кремнию в ортосиликате свинца (Pb_2SiO_4). Из сказанного следует, что энергетическая выгода гипотетического ионного обмена между ортоплюмбатом и силикатами весьма мала, а значит свинцовый сурик, в данном случае, относительно инертен и не вступает в химическое взаимодействие при формировании композиции в процессе механохимической активации даже при условии получения его ультратонких фракций.

Массикот, в отличие от свинцового сурика, содержит только Pb^{2+}, выступающий в качестве катиона. Экспериментально установлено, что область оптимального содержания тонкодисперсного массикота в УДСС составляет около 60% (табл. 2, рис. 1). Так прочность образцов после ТВО возрастает в 2 – 4 раза и составляет 28,3 МПа. Наблюдается также и заметное изменение цвета — композиты после ТВО изменили цвет от желтого до белого, что указывает на протекание определенных химических реакций, сущность которых пояснена ниже.

С целью повышения значений плотности и прочности экспериментальные образцы РЗКМ после сушки на воздухе до постоянной массы подвергали спеканию в муфельной печи при температуре 700°С в течение 90 мин.

Уставлено, что термообработка при указанных параметрах неоднозначно влияет на прирост показателей плотности и прочности РЗКМ различных составов (табл. 3).

Таблица 3

Свойства РЗКМ после высокотемпературной обработки

№ п/п	Плотность, кг/м^3	Прочность, МПа	Линейная усадка, %	Цвет
1	2630	71,8	12	белый
2	3390	162,3	15	белый
3	2710	39,5	10	белый
4	оплавление с полной деформацией формы с переходом в остекло-ванное состояние			желтый
5	2640	95,6	12	белый
6	2800	120	12	белый
7	2720	45,4	5	желтый
8	оплавление с полной деформацией формы с переходом в остекло-ванное состояние			желтый

Обжиг так же показал, что оптимальное соотношение “стекло : наполнитель” находится в области 40 : 60. Наиболее низкие усадка и прочность обожженных образцов этого состава свидетельствуют о стабильной структуре материала. Такие образцы обладают наибольшей тугоплавкостью и сырцовой прочностью. Стоит отметить, что при обжиге сурик восстанавливался, выделяя кислород, и превращался в массикот. Об этом говорит изменение цвета образцов от оранжевого к желтому и белому.

Необходимо более детальное изучение процессов, протекающих при термообработке, и подбор для каждого состава РЗКМ индивидуальной температуры спекания, обеспечивающей максимальную плотность и прочность при минимальной усадке или отсутствии деформации формы.

Для выявления природы отверждения композиции “УДСС – массикот” и уточнения оптимальных технологических параметров была проведена еще одна серия экспериментов. Композиции для этой серии составляли, исходя из предположения, что определенное количество условно “свободного” диоксида кремния (SiO_2) в УДСС образует с оксидом свинца II метасиликат ($PbSiO_3$), который теоретически имеет цепочечную структуру. В составах листового и тарного стекол в каждом кремнекислородном тетраэдре в среднем число атомов мостиковых кислородов, обеспечивающих связь ≡ Si – O – Si ≡, равно 3, то есть 1 атом кислорода является немостиковым и образует связь типа ≡ Si – O – Na. При проектировании составов ставили задачу — создать условия, способствующие образованию в РЗКМ максимального количества метасиликатов Pb, Mg, Ca и Na с вовлечением в новообразования второго немостикового атома кислорода кремнекислородного тетраэдра. При этом свинец не должен вытеснять натрий из его соединения с диоксидом кремния. Если считать, что связи типа ≡ Si – O – Ca(Mg) – O – Si ≡ не будут разрушены при механохимической активации, и учесть тот факт, что часть атомов натрия будет локализована в структурной сетке стекла в комплексном соединении с четырехкоординированными атомами алюминия, то в стекле содержание условно “свободного” диоксида кремния может составлять до 46%. Естественно, что приведенные соображения являются исключительно теоретическими, а модель структуры РЗКМ — идеальная.

Таким образом для образования при механохимической активации метасиликата свинца с максимальным выходом, необходимо формировать

композицию "стеклобой – массикот" в массовом соотношении 37 : 63.

Для установления возможности протекания реакций взаимодействия при пониженном содержании УДСС или при полном ее отсутствии, в состав композиции вводили кварцевый песок. Это дало дополнительную информацию о процессах взаимодействия кремнекислородных тетраэдров с массикотом в УДСС, а также в суспензиях, полученных в системе "кварцевый песок – массикот". Составы экспериментальных композиций приведены в табл. 4.

Таблица 4

Составы РЗКМ и время помола суспензий

№ п/п	Содержание, масс. %				Время помола, мин
	стеклобоя	песка	PbO	воды (сверх 100%)	
9	37,5	10,8	51,7	29	120
10	25	14,2	60,8	20,8	168
11	16,7	16,5	66,8	20,8	140
12	10,6	15,2	74,2	22,2	115
13	0	21,2	78,8	19,2	125
14	4,2	18,8	77	17,5	105
15	8,3	16,4	75,3	18,3	125
16	16,7	11,7	71,6	20,8	120
17	25	6,8	68,2	22,5	130
18	37,5	0	62,5	21,9	150

Проектирование композиций выполнено таким образом, чтобы содержание условно "свободного" диоксида кремния в составах 9 – 12 было значительно больше необходимого для образования метасиликата свинца, а в составах 13 – 18 соответствовало мольному соотношению $PbO:SiO_2 = 1:1$, при этом учитывали, что диоксид кремния поставляется в состав композитов из стеклобоя и кварцевого песка.

Свойства образцов составов 9 – 18, отвержденных при сушке в естественных условиях и ТВО, представлены в табл. 5.

Таблица 5

Физико-механические свойства РЗКМ в зависимости от способа отверждения

№ п/п	Плотность, кг/м^3	Прочность, МПа	
		Естественное твердение	ТВО
9	2000	15,1	18,6
10	2590	11,7	32,5
11	2710	12,1	28,8
12	2760	9,1	21,4
13	3310	—	3,1
14	3350	4,9	14,7
15	3260	8,9	20,5
16	2920	9,3	24,4
17	2810	10,6	25,7
18	2550	7,4	36,0

На основании полученных результатов установлено, что высокий уровень прочности РЗКМ возможно получить при:

— минимально допустимом влагосодержании композиции;

— увеличении содержания УДСС в составе композиции;

— увеличении удельной поверхности компонентов формируемой композиции, особенно стеклобоя.

Снижение влажности суспензии приводит к уменьшению пористости конечного продукта, что является общепризнанным фактором качества для всех вяжущих. Увеличение содержания УДСС означает, во-первых, большее количество аморфной химически активной фазы, во-вторых, большее количество растворенного силиката натрия, который выделяется при механохимической активации стеклобоя в дисперсионную среду. Высокая удельная поверхность стеклобоя также приводит к усиленному выделению силиката натрия в раствор, а тонкое измельчение всех компонентов — к росту химически и физически доступной поверхности реагирующих веществ и большей гомогенности конечного материала. Отсутствие УДСС в составе композиции снижает прочность на порядок, что свидетельствует о каталитической роли раствора силиката натрия в формировании структуры композиции.

Образование силикатов свинца протекает по следующей условной схеме:

$$PbO_{(тв)} + Na_2SiO_{3\,(р\text{-}р)} + H_2O_{(ж)} \xrightarrow{100^\circ C} \rightarrow PbSiO_{3\,(тв)} + 2NaOH_{(р\text{-}р)}, \quad (1)$$

$$2NaOH_{(р\text{-}р)} + SiO_{2\,(тв)} \rightarrow Na_2SiO_{3\,(р\text{-}р)} + H_2O_{(ж)}. \quad (2)$$

Для экспериментального подтверждения роли раствора силиката натрия в образовании силиката свинца был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) образцов РЗКМ. Наиболее наглядные дифрактограммы представлены на рис. 2 – 4.

Полученные дифрактограммы расшифровывали с помощью программы "PDwin 3.0". По результатам РФА видно, что кристаллическая составляющая образцов естественного отверждения представлена β-кварцем и массикотом (рис. 2). Минералогический состав образцов композиций, подверженных ТВО, изменяется коренным образом (рис. 3). Доля аморфной составляющей значительно возрастает, а кристаллическая фаза во всех случаях представлена силикатом натрия сложного состава ($Na_6Si_8O_{19}$), кристаллогидратом метасиликата свинца ($PbSiO_3 \cdot nH_2O$) и гидроксосиликатом свинца ($Pb_{10}(Si_2O_7)_3(OH)_2$).

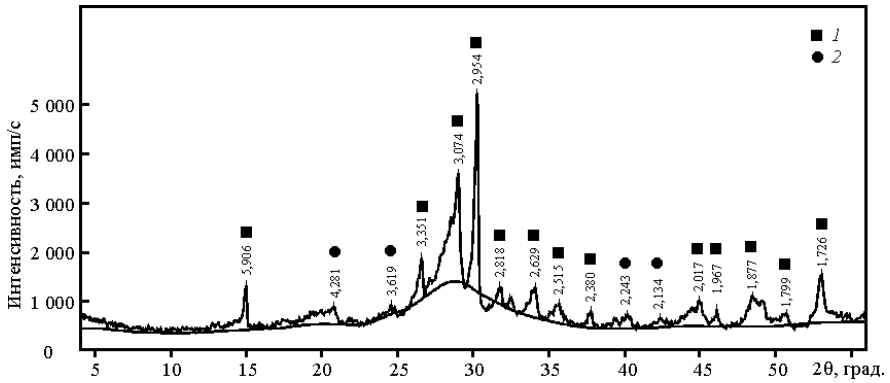

Рис. 2. Дифрактограмма РФА образца из суспензии 17, твердевшего при стандартных условиях. Обозначения дифракционных максимумов: *1* — массикот; *2* — β-кварц.

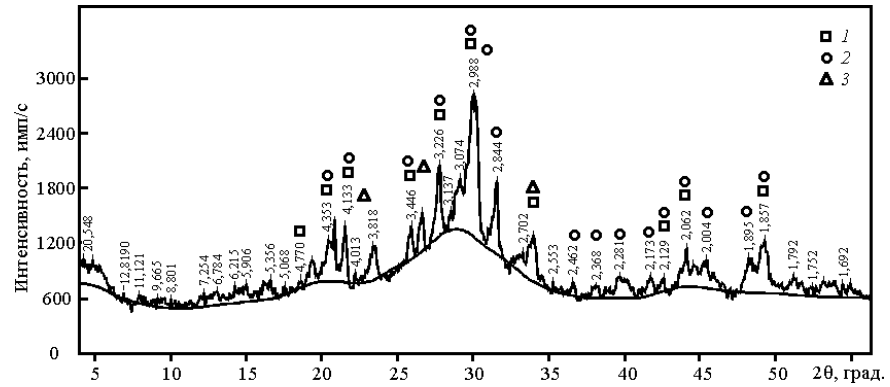

Рис. 3. Дифрактограмма РФА образца из суспензии 17, после ТВО. Обозначения дифракционных максимумов: *1* — $PbSiO_3 \cdot nH_2O$; *2* — $Pb_{10}(Si_2O_7)_3(OH)_2$; *3* — $Na_6Si_8O_{19}$.

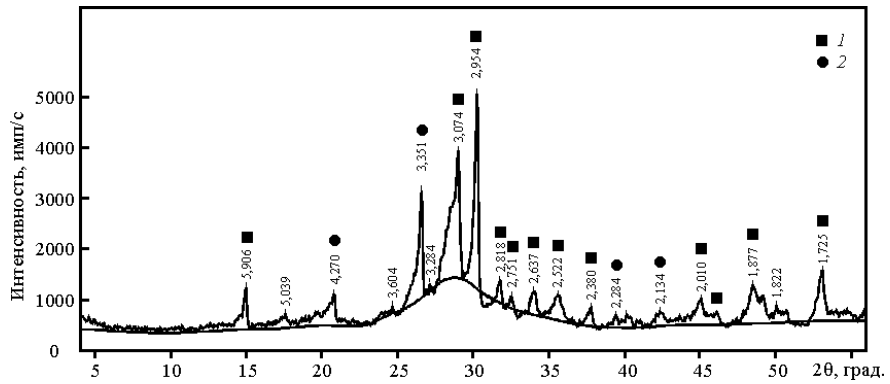

Рис. 4. Дифрактограмма РФА образца из суспензии 13, подверженного ТВО. Обозначения дифракционных максимумов: *1* — массикот; *2* — β-кварц.

Вычислить количественные соотношения указанных составляющих по полученным дифрактограммам весьма затруднительно, так как интенсивности дифракционных максимумов содержат систематические отклонения от общепризнанных эталонов.

По максимальным интенсивностям дифракционных максимумов нельзя также выявить количественное преобладание $PbSiO_3 \cdot nH_2O$ над $Pb_{10}(Si_2O_7)_3(OH)_2$ или наоборот, но относительно низкая концентрация $Na_6Si_8O_{19}$ очевидна. В образцах РЗКМ с избытком кремнезема (составы 9 – 11) (табл. 4, 5), подверженных ТВО, обнаружен кристаллогидрат дисиликата свинца $PbSi_2O_5 \cdot 1{,}6\ H_2O$. Последний в подобных образцах существует наряду с неизрасходованным β-кварцем и вышеуказанными тремя новообразованными

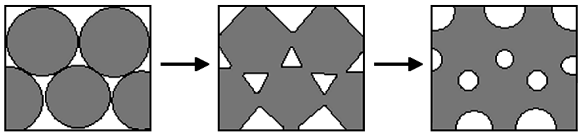

Рис. 5. Уменьшение удельной поверхности в УДСС.

соединениями, поэтому вполне правомерным будет предположить, что мета- и гидросиликаты свинца в данных условиях наиболее устойчивы и вероятность их образования сравнительно высока, следовательно они играют наиболее значимую роль в процессе отверждения РЗКМ и при проектировании составов композиций следует опираться на их стехиометрию.

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 сращиваются в единый, почти аморфный каркас (рис. 5). Такое низкотемпературное сращивание образует между частицами высококремнеземистые перемычки, практически не имеющие дефектов и внутренних напряжений.

Суспензия, состоящая только из стеклобоя и воды, способна твердеть без доступа воздуха и возможности высыхания. Это не укладывается в традиционную схему твердения силиката натрия как воздушного вяжущего, которая описывается следующими уравнениями:

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O \xrightarrow{\text{гидролиз}} 2NaOH + H_2SiO_3, \quad (3)$$

$$2NaOH + CO_{2\,(возд.)} \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O\uparrow, \quad (4)$$

$$H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 + H_2O\uparrow. \quad (5)$$

Что касается каталитической активности силиката натрия, то по результатам РФА установлено, что минимальное содержание стеклобоя как источника его образования, обеспечивающее полное превращение исходных материалов, составляет примерно 15 масс. % от смеси сухих компонентов.

Выводы

1. Доказана рациональность применения УДСС, полученной из боя стекол массового применения, в качестве матрицы для производства РЗКМ. Использование УДСС обеспечивает приемлемую прочность композитов и исключает необходимость применения в их технологии таких дорогостоящих материалов как жидкое стекло или едкий натр.

2. Установлены ключевые технологические параметры получения РЗКМ и перспективы их оптимизации;

— содержание стеклобоя в композиции 15 – 16 масс. %;

— при сохранении приемлемых реологических параметров суспензии, ее влажность должна составлять не более 14 – 16 %;

— содержание кварцевого песка в композиции должно составлять 15 – 17 масс. %, что обеспечит количественное преобладание кремнезема над оксидами натрия и свинца и приведет к увеличению числа и толщины соединительных "перемычек" между зернами диспергированного стеклобоя и образующимися кристаллами гидросиликатов свинца. Данные условия способствуют снижению усадки и трещинообразования при отверждении композитов;

— диспергирование компонентов с получением суспензии РЗКМ следует проводить до их суммарной удельной поверхности 700 – 800 $м^2$/кг, что позволит получать радиационно-защитный бетон прочностью порядка 40 МПа и сократить время ТВО в 1,5 раза.

3. Одно из важнейших эксплуатационных свойств — переход композиционного материала после 700°С из твердого в стекловидное состояние, тогда как другие тяжелые бетоны при этой температуре просто разрушаются. Это свойство разработанного РЗКМ еще предстоит оценить специалистам в области радиационного материаловедения.

4. Относительно простая технология, ее экологическая чистота, дешевизна и доступность стеклобоя как сырья для получения матрицы РЗКМ позволяют считать ее перспективной при создании РЗКМ, которые могут составить конкуренцию применяемым сегодня тяжелым бетонам.

Литература

1. Термически и радиоационностойкий материал и способ его изготовления. Nuclear resistance cell and methods for making same: Пат. 6232383 США, МПК[7] G 21 C 11/00. Nurescell, Inc., Joseph Adrian. № 09/187641; Заявл. 06.11.1998; Опубл. 15.05.2001; НПК 524/400. Англ.
2. Краснощеков А. А., Прошин А. П., Еремин А. К., Береговой В. А., Ватуев В. Ф., Лямов А. А. Теплопроводящие свойства строительных материалов с экстремальными значениями плотности. Актуальные проблемы современного строительства: Материалы Всероссийской 31-й научно-технической конференции,

Пенза, 25-27 апр., 2001. Ч. 4. Строительные материалы и изделия. Пенза: Изд-во ПГАСА, 2001, с. 56 – 57.
3. Фокин Г. А., Вавилкина Э. В. Получение безэпоксидных материалов с защитными свойствами. Композиционные строительные материалы. Теория и практика: Сборник научных трудов Международной научно- технической конференции, Пенза, 2000, ч. 2. Пенза: Изд-во Приволжского дома знаний. 2000, с. 133 – 136.
4. Abulfaraj Waleed H. Special concrete shield selection using the analytic hierarchy process. Nucl. Technol, 1994, v. 107, no. 2, p. 215 – 226.
5. Прошин А. П., Королев Е. В., Прошина Н. А. Серные бетоны для защиты от радиации. Материалы международной научно-технической конференции "Проблемы научно-технического прогресса в строительстве в преддверии нового тысячелетия", Пенза: Изд-во ПГАСА. 1999, с. 9 – 12.
6. Композиция для изготовления строительных изделий: Пат. 2182565 Россия, МПК[7] C 04 B 12/00, G 21 F 1/04. Пензен. гос. архитект.-строит, акад., Прошин А. П., Королев Е. В., Вавилкина Э. В., Прошина Н. А. № 2000106672/03; Заявл. 17.03.2000; Опубл. 20.05.2002.
7. Твердеющая смесь. Aushartende Stoffmischung: Заявка 10004353 Германия, МПК[7] C 04 B 14/22, C 04 B 22/08. BOS Berlin Oberspree Sondermaschinenbau GmbH, Fisun Oleg Ivanovich, Goltsov Alexey Nikolaevich, Totzke Mathias. № 10004353.4; Заявл. 27.01.2000; Опубл. 02.08.2001. Нем.
8. Прошин А. П., Демьянова В. С, Калашников Д. В. Особо тяжелые высокопрочные бетоны. Изв. вузов. Стр-во. 2001, № 8, с. 46 – 51.
9. Способ приготовления неорганического материала для радиационной зашиты: Пат. 2193247 Россия, МПК[7] G 21 F 1/04. Павленко В.И., Лещук П.А., Шевцов И.П., Диашев А.Н., Диашев А.Н., Турусов А.Е. № 2000112696/06; Заявл. 22.05.2000; Опубл. 20.11.2002.
10. Радиационно-защитный материал и способ его получения: Пат.2285303 Россия, МКП[7] G 21 F 1/06. Харитонов Владимир Ильич. № 2004134250/06; Заявл. 24.11. 2004; Опубл.10.10.2006.
11. Онищук В.И., Дороганов Е.А., Жерновая Н.Ф. Новый способ производства пеностекла. Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова, 2003, № 4, с. 122 – 129.

Онищук Виктор Иванович *— Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Институт строительного материаловедения (г. Белгород), кандидат технических наук, доцент. Специалист в области технологии стекла и стеклокристаллических материалов. E-mail: v.onishchuk@mail.ru.*

Четвериков Николай Анатольевич *— Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Инженерно-экологический институт (г. Белгород), инженер. Специалист в области технология стекла и стеклокристаллических материалов. E-mail: ferol@list.ru*

Павленко Вячеслав Иванович *— Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Инженерно-экологический институт (г. Белгород), доктор технических наук, профессор, директор Инженерно-экологического института, заведующий кафедрой. Специалист в области неорганической химии и физики конденсированного состояния. E-mail: kafnx@intbel.ru.*