

УДК 666.974.6

О. В. Христич¹, к.т.н., ст. викл. (ORCID 0000-0003-2190-1492)

А. М. Корогодська², д.т.н., доц. каф. (ORCID 0000-0002-1534-2180)

Г. М. Шабанова², д.т.н., професор, проф. каф. (ORCID 0000-0001-7204-940X)

М. А. Чиркіна¹, к.т.н., доц. каф. (ORCID 0000-0002-2060-9142)

¹*Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна*

²*Національний технічний університет «Харківський політехнічний університет», Харків, Україна*

РОЗРОБКА ТА ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ СПЕЦІАЛЬНОГО БЕТОНУ

Сьогодні актуальним основним матеріалом для радіаційного захисту і створення опірних конструкцій атомних електростанцій і ядерних установок (ядерні реактори, прискорювачі часток, контейнери, призначені для зберігання, транспортування, поховання і переробки ядерного палива і радіоактивних відходів) є бетон. Наведено результати розробки та оптимізації складів спеціального бетону на основі барійвмісного цементу для створення конструкцій біологічного захисту. Оптимізовано склад радіаційностійкого барійвмісного цементу. Встановлено основні технічні властивості отриманих цементів, та можливість отримувати спеціальні важкі бетони на основі синтезованих в'язучих. Обрано трифазну систему компонентів заповнювача для синтезу бетону. В якості заповнювача обрано природні та штучно одержані матеріали: барит, хромітовий концентрат та піритні огарки. Для раціонального складу розраховано коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання та за допомогою симплекс-гратчастого методу планування експерименту спрогнозовано склад бетону. Визначено фізико-механічні властивості розроблених бетонів за стандартними методиками для спеціальних матеріалів. Встановлено суттєве підвищення захисних властивостей бетону при використанні запропонованого заповнювача. За результатами проведених розрахункових і експериментальних досліджень отримано склад важкого бетону, здатного ефективно послаблювати жорстке іонізуюче випромінювання, протистояти впливу агресивних середовищ та температур в інтервалі 1200–1400°C. Екологічний аспект розробки полягає в запропонованій можливості використання технічної сировини в якості значної частини заповнювача спеціальних матеріалів. Розроблені матеріали запропоновані при виробництві бетонних контейнерів для утилізації та тривалого зберігання твердих радіоактивних відходів з термічним навантаженням.

Ключові слова: спеціальний бетон, коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання, склад заповнювача, міцність, жаростійкість, оптимізація

1. Вступ

Матеріали, які використовуються в даний час для створення захисних споруд атомних електростанцій, контейнерів утилізації твердих радіоактивних відходів та біологічного захисту реакторів при термічному, радіаційному і корозійному навантаженні, мають ряд істотних недоліків. Тому розробка нових конструкційних матеріалів з високим ступенем захисту від дії радіаційного випромінювання у поєднанні з високою міцністю і жаростійкістю є актуальним.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

В даний час, для радіаційного захисту і створення опірних конструкцій атомних електростанцій і ядерних установок (ядерні реактори, прискорювачі часток, контейнери, призначені для зберігання, транспортування, поховання і переробки ядерного палива і радіоактивних відходів) основним матеріалом є бетон. До складу бетону входять легкі ядра (водень у складі води, яка знаходиться в зв'язаному стані), що ефективно уповільнюють нейтрони і важкі ядра, які мають великий перетин виведення швидких нейтронів і ефективно поглинають гамма-кванти і теплові нейтрони [1].

Ефективність бетону як захисного матеріалу можна підвищити, з метою покращення властивостей, змінюючи склад, однак його вартість значно зростає з введенням до складу, дорогих заповнювачів. Тому чим кращі захисні властивості бетону, тим він дорожчий [2].

З цієї точки зору, отримання бетонів на основі барійхромвмісних цементів, є доцільним, оскільки такі матеріали мають високі температури плавлення, є стійкими до дії агресивних середовищ та різкої зміни температур. Наявність в складі важкого елементу барію обумовлює підвищені захисні властивості відносно іонізуючих випромінювань, забезпечує корозійну стійкість, а наявність хрому додає стійкість до дії високих температур [3].

Для радіаційного захисту, як правило, використовуються важкі і особливо важкі бетони (зі щільністю 3200 кг/м^3 і вище), які задовольняють вимогам, що пред'являються до бетонів як захисних і конструкційних матеріалів.

Як заповнювачі для бетонів може бути застосований широкий спектр матеріалів. Вибір заповнювача визначається вимогами та техніко-економічними показниками, що пред'являються до бетону [4]. Як заповнювачі для захисних бетонів використовуються ефективні природні матеріали, а саме, борвмісні, лімонітові, магнетитові, серпентинітові, ільменітові, гематитові, баритові руди, які дозволяють підвищити щільність звичайного бетону до 3000 кг/м^3 .

З результатів аналізу сучасної літератури встановлено, що будь-який з використовуваних в даний час матеріалів для захисту від різних видів випромінювань не є універсальним, щоб одночасно відповідати наступним вимогам: високі ступінь захисту від іонізуючих випромінювань, жаростійкість, міцність, низька вартість. У зв'язку з вищевикладеним, проблема створення ефективних захисних матеріалів з високими експлуатаційними властивостями є актуальною.

3. Мета та завдання дослідження

Метою дослідження є прогнозування складу та синтез захисного бетону на основі спеціальних барієвих цементів з високими фізико-механічними і захисними показниками (межа міцності при стиску, пористість, коефіцієнт поглинання гамма-випромінювання, висока температура експлуатації). Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- розробити та оптимізувати склад спеціального барійхромвмісного радіаційностійкого цементу та бетону на його основі з високими експлуатаційними характеристиками;
- оптимізувати склад заповнювача розробленого важкого бетону;
- отримати оптимальний склад важкого бетону з високими фізико-механічними і захисними показниками.

4. Матеріали та методи досліджень

Для проведення досліджень використовувалася природна і технічна сировина. При розробці складів барійвмісних цементів застосовувалися: вуглекислий барій технічний за ГОСТ 2149-75, металургійний глинозем марки Г-00 за ГОСТ 30558-98, оксид хрому (III) марки ЧДА за ГОСТ 2912-79.

Основні вимоги, що пред'являються до сировинних матеріалів при отриманні спеціальних цементів, обумовлені необхідністю отримання продукту певного фазового складу. Тому найважливішою умовою при виборі сировини є максимальний вміст основного оксиду, а також постійність і однорідність хімічного складу. Цим вимогам задовольняють обрані природні і штучно одержані технічні матеріали.

Як заповнювачі для спеціальних бетонів були застосовані природні матеріали – барит BaSO_4 та хромітовий концентрат FeCr_2O_4 , а також залізвмісний технічний матеріал – піритні огарки.

Фізико-механічні властивості розроблених матеріалів визначались за стандартними методиками [5].

Коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання (μ) постійний для даної речовини і не залежить від його фізичного стану. Для складних речовин розраховувався на підставі табличних даних μ простих елементів можна розрахувати μ за формулою [6]

$$\mu = \frac{\mu_1 a y_1 + \mu_2 b y_2 + \dots}{a y_1 + b y_2 + \dots},$$

де a , b – атомні маси елементів A , B ; y – стехіометричні коефіцієнти у формулі речовини Ay_1 , By_2 .

Можливість складання μ простих елементів для розрахунку μ складних речовин пояснюється тим, що гамма-промені, пронизуючи речовину, взаємодіють з електронами внутрішніх оболонок атомів, і на поглинання не позначаються зовнішні електрони, які беруть участь у хімічних зв'язках.

Математична обробка експериментальних даних здійснювалася з використанням симплекс-ґратчастого методу планування експерименту та методів математичної статистики [7].

5. Результати дослідження

Попередньо виконані дослідження багатокомпонентної системи $BaO-Al_2O_3-Cr_2O_3$, які довели можливість отримання нових типів високоміцних радіаційностійких в'язучих матеріалів обраній області раціональних складів цементів (табл. 1).

Табл. 1. Хімічний і фазовий склад алюмобарієвих хромвмісних цементів

№ з/п	Хімічний склад, мас. %			Фазовий склад, мас. %	
	BaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	BaAl ₂ O ₄	Ba ₃ Cr ₂ O ₆
1	72,14	7,99	19,87	20	80
2	67,61	19,97	12,42	50	50
3	70,63	11,98	17,39	30	70

У лабораторних умовах були синтезовані цементи на основі хромітів і алюмінатів барію. Випалення брикетів здійснювалося в криптоловій печі при температурі 1300–1320 °С в залежності від фазового складу матеріалу з ізотермічною витримкою при максимальній температурі синтезу протягом 3 годин. Для запобігання переходу хрому (III) в хром (VI) синтез складів проводився під шаром криптолу (активного вуглецю) для примусового створення сильновідновлювального середовища. Повнота синтезу сполук контролювалася рентгенофазовим методом аналізу.

Результати випробувань фізико-механічних властивостей отриманих складів наведені в табл. 2.

Як видно з представлених результатів, отримані цементи є високоміцними (міцність при стиску у віці 28 діб тверднення досягає 60 МПа), швидкоотужавіючими (початок отужавіння від 20 хв. до 2 годин, кінець – до 3 годин 5 хв.), швидкоотверднувачими (міцність при стиску у віці 1 доби тверднення досягає 30 МПа) в'язучими матеріалами повітряного тверднення з водоцементним відношенням 0,18 – 0,22.

Табл. 2. Фізико-механічні властивості барійхромвмісних цементів

№ з/п	В/Ц	Терміни тужавіння год-хв		Межа міцності при стиску, МПа, у віці доби				Температура плавлення, °С	Коефіцієнт масового поглинання μ , см ² /г
		початок	кінець	1	3	7	28		
1	0,2	2-00	3-05	18,2	10,0	11,4	26,3	1470	294,75
2	0,18	0-35	2-30	28,5	16,3	30,6	46,9	1620	241,91
3	0,22	0-20	3-05	22,2	34,6	46,7	59,9	1740	264,13

Основні технічні властивості отриманих цементів (температура плавлення понад 1450 °С та коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання μ понад 240 см²/г) дозволяють отримувати спеціальні радіаційностійкі бетони з підвищеним ступенем захисту від іонізуючого випромінювання при одночасній дії температур в інтервалі 1200–1400 °С.

З метою отримання радіаційностійкого бетону високої міцності, щільності і однорідності, що забезпечує необхідну експлуатаційну надійність конструкційним виробам, проведений підбір оптимального компонентного складу заповнювача, що чинить значний вплив на перераховані параметри.

Оптимізація кількісного співвідношення компонентів заповнювача для спеціального бетону проводилась із залученням симплекс-ґратчастого методу планування експерименту [7]. Для опису залежності захисних властивостей композиції від якісного та кількісного співвідношення компонентів використовували поліном неповного третього порядку. Розраховано вихідні захисні дані обраних видів заповнювача (бариту, хромітового концентрату та піритних огарків) для отримання захисного бетону. Матриця планування експерименту наведена в табл. 3.

Табл. 3. Матриця планування експерименту

№ з/п	Компоненти композиції, мас. %			Коефіцієнт масового поглинання μ , см ² /г
	Піритні огарки	Хромітовий концентрат	Барит	
1	100	0	0	236,7
2	0	100	0	324
3	0	0	100	223,5
4	50	50	0	280,35
5	50	0	50	230,1
6	0	50	50	273,75
7	33	33	33	258,78

На основі експериментальних даних отримані рівняння регресії залежності коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання (μ) від складу заповнювача, яке має вигляд:

$$Y_{\mu} = 238,84x + 324y + 223,8z - 4,28xy - 4,88xz - 0,6yz - 63,42xyz,$$

де x , y , z – кількість (мас. %), бариту, піритних огарків та хромітового концентрату, відповідно.

Рівняння регресії розраховувались за допомогою ЕОМ з кроком варіювання 10 мас. %. Адекватність коефіцієнтів рівняння перевірялась за допомогою критерію Ст'юдента і постановкою додаткових контрольних експериментів [7]. За результатами виконаних розрахунків та математичної обробки результатів

експерименту побудовано симплекс – діаграму залежності «склад заповнювача – коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання» і проєкції ліній рівного значення для композицій (рис. 1.)

Виявлена оптимальна область співвідношення складових частин заповнювача і встановлено, що для отримання радіаційностійкого бетону високої міцності, щільності і однорідності до складу повинен входити трифазний заповнювач з наступним вмістом його складових: 10 мас. % бариту, 10-20 мас. % піритних огарків та 70-80 мас. % хромітового концентрату.

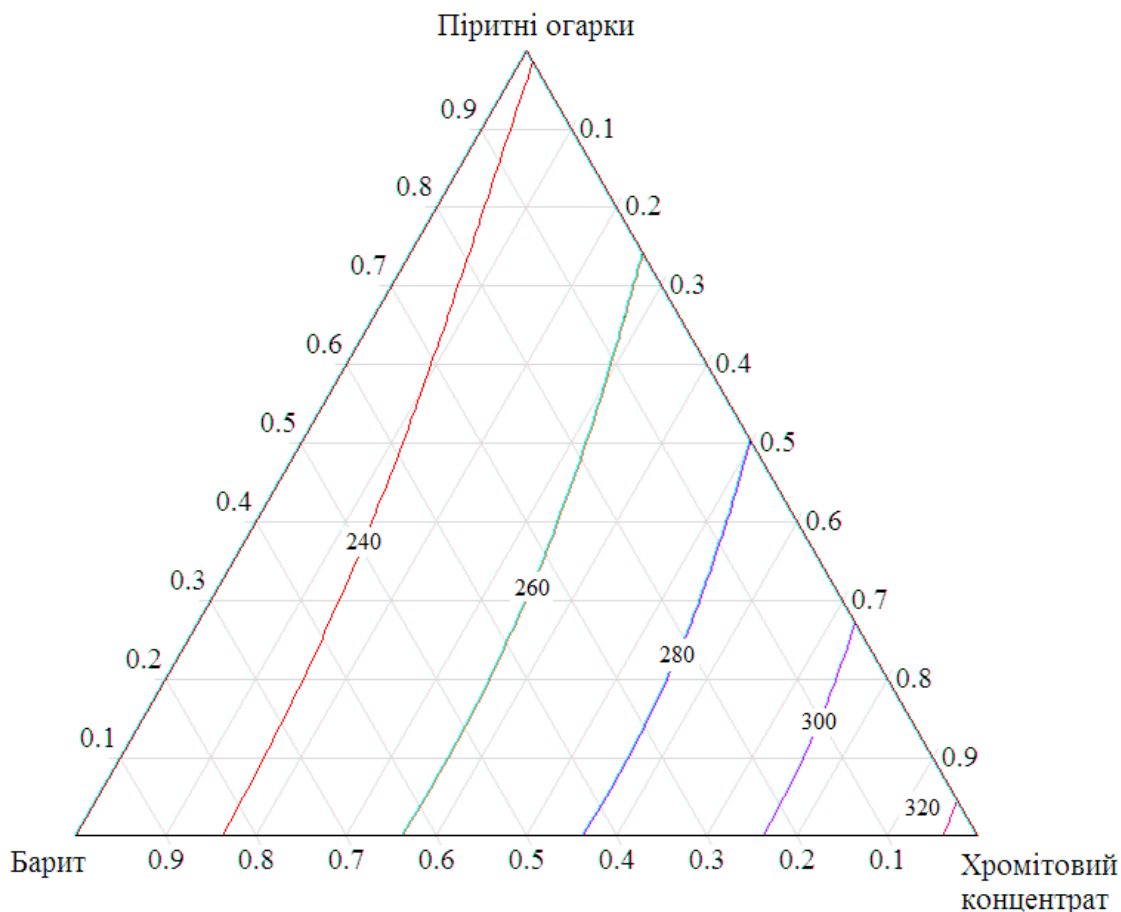


Рис. 1. Симплекс-діаграма залежності «склад заповнювача–коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання» та проєкції ліній рівного значення для бетону на основі барійхромвмісного цементу

Результати дослідження фізико-механічних властивостей спеціального бетону на основі цементу оптимального складу представлені в табл. 4.

Табл. 4. Фізико-механічні властивості спеціального бетону оптимального складу

Вид цементу	Вид заповнювача	Межа міцності при стиску, МПа, у віці		Пористість, %	Об'ємна вага, кг/м ³
		7 діб	28 діб		
Барійхромвмісний	Суміш бариту, піритних огарків та хромітового концентрату оптимального складу	56,0	58,0	19,0	4540

6. Обговорення результатів розробці спеціальних бетонів

Проведені дослідження показали, що на основі барійвмісного цементу можна одержувати високоміцні спеціальні бетони з підвищеною об'ємною вагою (2800–4500 кг/м³), використовуючи як традиційні природні, так і синтетичні заповнювачі, у тому числі техногенну сировину. Використання технічної сировини (залізвмісний технічний матеріал – піритні огарки) дозволить значно знизити вартість отриманих спеціальних матеріалів та вирішить екологічні аспекти розроблення важких бетонів.

За результатами досліджень, оптимізовано склад та одержані спеціальні бетони з високими фізико-механічними і захисними показниками, які у 1,5–2 рази вищі, ніж у бетонів на основі кальційвмісних цементів [3].

7. Висновки

В ході проведених теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень розроблено та оптимізовано склад спеціального барійхромвмісного радіаційностійкого цементу (міцність при стиску у віці 28 діб тверднення досягає 60 МПа; водоцементне відношення 0,18–0,22; температура плавлення понад 1450 °С та коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання μ понад 240 см²/г). Обрано оптимальну область співвідношення складових частин трифазного заповнювача для отримання бетону на основі розробленого цементу (10 мас. % бариту, 10-20 мас. % піритних огарків та 70-80 мас. % хромітового концентрату). отримано склад важкого бетону з високими фізико-механічними та захисними показниками (міцність при стиску у віці 28 діб тверднення досягає близько 60 МПа; пористість 19 %; об'ємна вага 4540 кг/м³; коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання понад 300 см²/г).

Розроблені бетони можуть бути рекомендовані до використання при виробництві бетонних контейнерів для утилізації та довгострокового зберігання твердих радіоактивних відходів з тривалим термічним навантаженням без додаткової необхідності ретельного сортування відходів.

Література

1. Павленко В. И., Ястребинский Р. Н., Епифановский И. С. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов. М.: Перспективные материалы. 2006. № 3. С. 22–24.
2. Денисов А. В., Дубровский В. Б., В. Н. Соловьев. Радиационная стойкость минеральных и полимерных строительных материалов / Издательский дом МЭИ, 2012. 383 с.
3. Шабанова Г. Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе: монография. Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. 280 с.
4. Виноградов Б.Н. Влияние заполнителей на структуру и свойства бетонов / Стройиздат, 1986. 249 с.
5. В'яжучі матеріали. Практикум / Г. М. Шабанова та ін. Харків: НТУ «ХПИ», 2014. 220 с.
6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Физматиздат, 1961. 604 с.
7. Ахназарова С. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978. 319 с.
8. Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н., Христич Е. В. Исследование физико-механических и технических свойств огнеупорных бетонов на основе алюмохромитных цементов // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. науч.-техн. конф., 11-12 мая 2016 г.: тезисы докл. Харьков, 2016. С. 20–22.

9. Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97): ДГН 6.6.1 6.5.001-98: Міністерство охорони здоров'я України К.: Видавництво «ІНДУСТРІЯ», 2008. 112 с.

O. Khrystych¹, PhD, Senior Lecturer of the Department

A. Korohodska², DSc, Associate Professor of the Department

G. Shabanova², DSc, Professor, Professor of the Department

M. Chyrkina¹, PhD, Associate Professor of the Department

¹*National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine*

²*National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine*

DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF SPECIAL CONCRETE

The results of the development and optimization of special concrete compositions based on barium-containing cement to create structures for biological protection are given. The composition of radiation resistant barium-containing cement has been optimized. The main technical characteristics of the obtained cements, and the ability to produce special heavy concrete based on synthesized binders, were ascertained. A three-phase filling component system for concrete synthesis was selected. Natural and artificially obtained materials were chosen as the fillers: barite, chromite concentrate, and pyrite cinders. For the rational composition of concrete, the mass absorption coefficient of gamma radiation was calculated, and its composition was predicted using the simplex-lattice method of experiment planning. The physicomaterial properties of the developed compositions were determined by standard methods for special materials. Established a significant increase in the protective properties of concrete when using the proposed filler. According to the results of computational and experimental studies, the composition of heavy concrete was obtained, which is able to effectively attenuate hard ionizing radiation, to withstand the effects of aggressive media and temperatures in the range of 1200-1400 °C. The environmental aspect of development lies in the proposed possibility of using technical raw materials as a significant part of the filler of synthesized special materials. The developed materials can be offered in the production of concrete containers for the disposal and long-term storage of solid radioactive waste with thermal loads.

Keywords: special concrete, gamma-radiation mass absorption coefficient, aggregate composition, strength, heat resistance, optimization

Reference

1. Pavlenko, V. I., Yastrebinskiy, R. N., Epifanovskiy, I. S. (2006). Radiatsionno-zaschitnyiy beton dlya biologicheskoy zaschityi yadernyih reaktorov / Perspektivnyie materialyi, 3, 22–24.

2. Denisov, A. V., Dubrovskiy, V. B., Solovev, V. N. (2012). Radiatsionnaya stoykost mineralnyih i polimernyih stroitelnyih materialov. M.: Izdatelskiy dom MEI, 383.

3. Shabanova, G. N. (2006). Bariysoderzhaschie oksidnyie sistemyi i vyazhuschie materialyi na ih osnove: monografiya. Harkov: NTU «HPI», 280.

4. Vinogradov, B. N. (1986). Vliyanie zapolniteley na strukturu i svoystva betonov / B.N. Vinogradov. M.: Stroyizdat, 249.

5. Shabanova, G. M., Korogodska, A. M., Hristich, O. V. (2014). V'yazhuchI materIali. Praktikum. HarkIv: NTU «HPI», 220.

6. Gine, A. (1961). Rentgenografiya kristallov. Teoriya i praktika. M.: Fizmatizdat, 604.

7. Ahnazarova, S. L., Kafarov, V. V. (1978). Optimizatsiya eksperimenta v himii i himicheskoy tehnologii. M.: Vysshaya shkola, 319.

8. Korogodskaya, A. N. Shabanova, G. N., Hristich, O. V. (2016). Issledovanie fiziko-mehanicheskikh i tehniceskikh svoystv ogneupornyih betonov na osnove alyumohromitnyih tsementov / Tehnologiya i primenenie ogneuporov i tehniceskoy keramiki v promyshlennosti: mezhdunar. nauch.-tehn. konf., 11-12 maya g.: teziyi dokl. Harkov, 6, 20–22.

9. Normi radIatsIynoYi bezpeki UkraYini (NRBU-97): DGN 6.6.1 6.5.001-98: MInIsterstvo ohoroni zdorov'ya UkraYini K.: Vidavnitstvo «INDUSTRIYA», 2008, 112.

Надійшла до редколегії: 11.09.2018

Прийнята до друку: 13.11.2018